

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. И. Н. Назаров, акад. А. И. Некрасов, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

24-й ГОД ИЗДАНИЯ

1956

ТОМ 110, № 1

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

Стр.

- В. Г. Болтянский, Р. В. Гамкрелидзе и Л. С. Понтрягин. К теории оптимальных процессов 7
- А. А. Дезин. О разрешимых расширениях линейных дифференциальных операторов с частными производными первого порядка 11
- В. В. Иванов. Приближенное решение особых интегральных уравнений 15
- И. И. Пятецкий-Шапиро. Классификация модулярных групп 19
- Б. А. Розенфельд. Геометрическая интерпретация симметрических пространств с простыми фундаментальными группами 23
- Благовест Сендов. Об одном классе регулярно монотонных функций 27

МЕХАНИКА

- А. С. Кельзон. Самоцентрирование и уравнивание жесткого ротора, вращающегося в двух упругих опорах 31

ФИЗИКА

- Ю. М. Адо и П. А. Черенков. Распределение энергии в спектре некогерентного излучения электронов, движущихся в синхротроне 35
- И. П. Базаров. Уравнения с вариационными производными и функции распределения для систем со сложным взаимодействием 38
- А. Боргардт. Псевдоскалярное взаимодействие в нелинейной мезодинамике 42
- Э. Е. Вайнштейн и Б. И. Котляр. Рентгеновские спектры испускания Mn и Cu в сплаве Гейслера в интервале температур магнитного превращения 44
- Л. М. Лямшев и С. Н. Рудаков. Отражение звука тонким стержнем в воде 48

ГЕОФИЗИКА

- В. В. Шулейкин. Анализ измерений предельно больших ветровых волн в океане 53

БИОФИЗИКА

- В. И. Хейсина. Действие рентгеновских лучей на ранний период эмбриогенеза 57

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

- В. П. Васильев. Измерение коэффициентов диффузии методом непрерывных измерений 61

Р. И. Гарбер, И. А. Гиндин, В. С. Коган и Б. Г. Лазарев. Низкотемпературная рекристаллизация металлов	64
---	----

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Ю. Т. Стручков. Кристаллическая структура дибензоилферроцена	67
Т. Л. Хоцянова. Кристаллическая структура хлорида и иодида дифенилидо- ния	71

ХИМИЯ

И. В. Андреева и М. М. Котон. Синтез и полимеризация винильных производ- ных рядов фурана и тиофена	75
А. А. Баландин, Л. И. Совалова и Т. А. Словохотова. Каталитическое деме- тилирование α -пикколина в пиридин под действием паров воды	79
Л. М. Волштейн и М. Ф. Могилевкина. Комплексные соединения двухвалентной платины с γ -аминомасляной кислотой	83
И. И. Вольнов и А. Н. Шатунина. О возможности получения $Va(O_2)_2$	87
А. А. Коротков, К. В. Пиотровский и Д. П. Ферингер. Влияние микрострук- туры полиизопрена на его свойства	89
А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и В. Г. Глуховцев. Дегидрохлорирование дихлор- изопропилтрихлорсиланов и метилирование хлоризопропенилтрихлор- силанов	93
А. В. Толчиев, Н. С. Наметкин, Т. И. Чернышева и С. Г. Дургарьян. Некото- рые производные дисиланпропана	97

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. С. Зуев. О фотовулканизации бутилкаучука и СКБ	101
Н. А. Клейменов и А. М. Маркевич. О роли поверхности в реакции термиче- ского распада озона	105
Н. Н. Лежнев и А. С. Кузьминский. О влиянии химической природы поверхно- сти саж на свойства термовулканизаторов дивинилстирольного полимера	108
Г. Д. Любарский. Электрическая проводимость и каталитическая активность пленок серебра	112
И. Г. Михайлов и В. А. Шутилов. Скорость звука и сжимаемость водных рас- творов неорганических кислот	116

БИОХИМИЯ

О. Е. Вязов и П. И. Цейтлин. К вопросу о структурных взаимоотношениях между молекулами антигена и антитела	119
В. И. Розенгарт, М. Н. Маслова и А. Н. Панюков. Функциональные изменения и содержание аммиака в мозгу кроликов при судорожных воздействиях	122
М. А. Хенох и Е. М. Лапинская. Действие γ -излучения радиоактивного кобаль- та (Co^{60}) на белки и аминокислоты	125

ГЕОГРАФИЯ

А. А. Григорьев и М. И. Будыко. О периодическом законе географической зо- нальности	129
--	-----

ГЕОЛОГИЯ

Л. Н. Репина, М. А. Семихатов и В. В. Хоментовский. К стратиграфии кем- брийских отложений западной части Восточного Саяна	133
---	-----

ПЕТРОГРАФИЯ

В. В. Ляхович. О пизолитовых туфах на Сибирской платформе	137
---	-----

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

Б. П. Вышков и К. Чудинов. О триасовых рептилиях <i>Microcnemus</i> и <i>Tich- vinskia</i>	141
--	-----

ЦИТОЛОГИЯ

Т. М. Яковлева. Щелочная фосфатаза в макрофагах при культивировании их в сывороточной среде	145
--	-----

ГИСТОЛОГИЯ

Л. В. Суворова. Возникновение способности к реактивному торможению кле- точного деления в онтогенезе мышей	149
---	-----

БОТАНИКА

Ф. Х. Бахтеев. Ископаемая форма культурного ячменя <i>Hordeum lagunculi- forme michi</i>	153
--	-----

Н. В. Цингер и В. А. Поддубная-Арнольди. К вопросу о физиологической роли каротиноидов в генеративных органах высших растений	157
---	-----

CONTENTS

MATHEMATICS

	Pages
V. G. Boltjansky, R. V. Gamkrelidze and L. S. Pontrjagin. On the theory of optimum processes	7
A. A. Dezen. Concerning solvable extensions of the first order linear differential operators with partial derivatives	11
V. V. Ivanov. An approximate solution of special integral equations	15
I. Piatetsky-Shapiro. Classification of modular groups	19
B. A. Rosenfeld. A geometric interpretation of symmetric spaces with simple fundamental groups	23
Blagovest Sendov. On a certain class of regular monotonic functions	27

MECHANICS

A. S. Kelzon. Self-centering and balancing of a rigid rotor rotating in two elastic supports	31
--	----

PHYSICS

Yu. M. Ado and P. A. Cherenkov. Energy distribution in the spectrum of an incoherent emission of electrons moving in a synchrotrone	35
I. P. Bazarov. Equations with variation derivatives and distribution functions for systems with complicated interaction	38
A. Borgardt. Pseudoscalar interaction in non-linear mesodynamics	42
E. E. Veinstein and B. I. Kotlar. X-ray emission spectra of Mn and Cu in Geissler alloy within the range of magnetic transformation temperatures	44
L. M. Lamshev and S. N. Rudakov. Reflection of sound by a thin rod in water	48

GEOPHYSICS

W. Shulejkin. The analysis of measurements of the highest waves in the ocean	53
--	----

BIOPHYSICS

V. I. Kheisina. The effect produced by X-rays upon the early period of embryogenesis	57
--	----

TECHNICAL PHYSICS

V. P. Vasiliev. The determination of diffusion coefficients by continuous measurements	61
R. I. Garber, I. A. Guindin, V. S. Kogan and B. G. Lazarev. Low temperature recrystallization of metals	64

CRYSTALLOGRAPHY

Yu. T. Struchkov. The crystal structure of dibenzoylferrocene	67
T. L. Khotsianova. The crystal structure of the chloride and iodide of diphenyliodonium	71

CHEMISTRY

I. V. Andreyeva and M. M. Koton. The synthesis and polymerization of vinyl derivatives of furan and thiophene series	75
A. A. Balandin, L. I. Sovalova and T. A. Slovokhotova. A catalytic demethylation of α -picoline to pyridine under the action of water vapour	79
L. M. Volstein and M. F. Mogilevkina. Complex compounds of bivalent platinum with γ -aminobutyric acid	83
I. I. Volnov and A. N. Shatunina. On the possibility of $Ba(O_2)_2$ production	87
A. A. Korotkov, K. B. Piotrovsky and D. P. Feringer. The properties of polyisoprene as related to its microstructure	89
A. D. Petrov, V. F. Mironov and V. G. Glukhovtsev. The dehydrochlorination of dichlorisopropyltrichlorosilanes and the methylation of chlorisopropenyltrichlorosilanes	93
A. V. Topchiev, N. S. Nametkin, T. I. Chernysheva and S. G. Durgarian. Some derivatives of disilane propane	97

<i>PHYSICAL CHEMISTRY</i>	<i>Pages</i>
Yu. S. Zuev. On the photovulcanization of butyl rubber and sodium butadiene rubber	101
N. A. Kleimenov and A. M. Markevich. The rôle of the surface in the thermal decomposition of ozone	105
N. N. Lezhnev and A. S. Kuzminsky. The influence of the chemical nature of carbon black on the properties of thermovulcanizates of the divinylstyrene polymere	108
G. D. Lubarsky. The electric conductivity and catalytic activity of silver films	112
I. G. Mikhailov and V. A. Shutilov. The velocity of sound and the compressibility of water solutions of inorganic acids	116
<i>BIOCHEMISTRY</i>	
O. E. Viazov and P. I. Zeitlin. A contribution to the problem of structural relations between antigene and antibody molecules	119
V. I. Rosengart, M. N. Maslova and A. N. Paniukov. Functional changes and ammonia contents in the brain of rabbits by convulsive affects	122
M. A. Khenokh and E. M. Lapinskaya. The action of γ -radiation of radioactive cobalt (Co^{60}) upon proteins and amino acids	125
<i>GEOGRAPHY</i>	
A. A. Grigoriev and M. I. Budyko. On the periodicity law of geographic zonality	129
<i>GEOLOGY</i>	
L. N. Repina, M. A. Semikhatov and V. V. Khomentovsky. On the stratigraphy of cambrian deposits in the western part of the Eastern Sayan	133
<i>PETROGRAPHY</i>	
V. V. Liakhovich. On pisolite tufas upon the Siberian platform	137
<i>PALAEONTOLOGY</i>	
B. P. Viushkov and P. K. Chudinov. A contribution to the study of triassic reptiles — Microcnemus and Tichvinskia	141
<i>CYTOLOGY</i>	
T. M. Yakovleva. The alkaline phosphatase in macrophages cultivated in the serum's medium	145
<i>HISTOLOGY</i>	
L. V. Suvorova. Development of a capacity to reactive inhibition of cell division, observed in mice during ontogenesis	149
<i>BOTANY</i>	
F. Kh. Bakhteyev. A fossil form of cultivated barley — Hordeum lagunculiforme Michx	153
<i>PLANT PHYSIOLOGY</i>	
N. V. Zinger and V. A. Poddubnaya-Arnoldi. A contribution to the problem of the physiological rôle of carotenoids in reproduction organs of higher plants	157

ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

В моей статье, помещенной в ДАН, т. 107, № 6, 1956 г. (Д. М. Эйдуc, «Некоторые неравенства для собственных функций»), на стр. 796 неравенство (1) следует писать так:

$$|D^k u_n(x)| \leq c_k \lambda_n^{\frac{m-1}{4} + \frac{k}{2}} (\ln \lambda_n)^{\frac{1}{2}}.$$

Д. М. Эйдуc

В. Г. БОЛТЯНСКИЙ, Р. В. ГАМКРЕЛИДЗЕ
и член-корреспондент АН СССР Л. С. ПОНТЯГИН

К ТЕОРИИ ОПТИМАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

В последнее время в теории автоматического регулирования придается существенное значение наиболее быстрому осуществлению процесса регулирования, что привело к появлению ряда работ, посвященных изучению так называемых оптимальных процессов (см. ⁽¹⁾), где приведен список литературы). В настоящей заметке мы даем общий подход к изучению оптимальных процессов.

1°. Постановка задачи. Рассмотрим изображающую точку $(x^1, \dots, x^n) = x$ в n -мерном фазовом пространстве, уравнения движения которой записаны в нормальной форме

$$\dot{x}^i = f^i(x^1, \dots, x^n; u^1, \dots, u^r) = f^i(x, u), \quad i = 1, \dots, n. \quad (1)$$

Здесь $u^1, \dots, u^r$ — управляющие параметры. Если задан закон управления, т. е. задан переменный вектор $u(t) = (u^1(t), \dots, u^r(t))$ в r -мерном пространстве, то система (1) однозначно определяет закон движения точки.

На «управляющий вектор» $u(t)$ мы наложим естественные условия кусочной гладкости и кусочной непрерывности; кроме того, будем предполагать, что переменный вектор $u(t)$ принадлежит фиксированной замкнутой области $\bar{\Omega}$ пространства переменных $u^1, \dots, u^r$, являющейся замыканием открытой области Ω с кусочно-гладкой $(r-1)$ -мерной границей. Например, область $\bar{\Omega}$ может быть r -мерным кубом: $|u^i| \leq 1$, $i = 1, \dots, r$, полупространством $u^1 \geq 0$ и т. д. Управляющий вектор $u(t)$, удовлетворяющий перечисленным условиям, будем называть допустимым.

Формулировка общей задачи. В фазовом пространстве $x^1, \dots, x^n$ заданы две точки ξ_0, ξ_1 ; требуется выбрать допустимый управляющий вектор $u(t)$ так, чтобы точка прошла из положения ξ_0 в положение ξ_1 за минимальное время.

Искомый управляющий вектор $u(t)$ будем называть оптимальным управлением, соответствующую траекторию $x(t) = (x^1(t), \dots, x^n(t))$ системы (1) — оптимальной траекторией.

2°. Необходимые условия оптимальности. Допустим, что оптимальное управление $u(t)$ и соответствующая ему оптимальная траектория $x(t)$ существуют. Траектория $x(t)$ удовлетворяет краевым условиям $x(t_0) = \xi_0$, $x(t_1) = \xi_1$. Допустим сначала, что управляющий вектор $u(t)$ при $t_0 \leq t \leq t_1$ лежит внутри открытой области Ω . Следовательно, при любых достаточно малых по модулю возмущениях $\delta u(t) = (\delta u^1(t), \dots, \delta u^r(t))$ вектора $u(t)$ управление $u(t) + \delta u(t)$ будет проходить в области Ω . Через $x + \delta x$ обозначим «возмущенную» (т. е. соответствующую управлению $u(t) + \delta u(t)$) траекторию точки с прежним начальным условием $x(t_0) + \delta x(t_0) = \xi_0$, т. е. $\delta x(t_0) = 0$. Уравнения линейного приближения $\delta_1 x =$

$= (\delta_1 x^1, \dots, \delta_1 x^n)$ для возмущения $\delta x = (\delta x^1, \dots, \delta x^n)$ имеют вид

$$\delta_1 \dot{x}^i = \frac{\partial f^i}{\partial x^\alpha} \delta_1 x^\alpha + \frac{\partial f^i}{\partial u^\beta} \delta u^\beta, \quad \delta_1 x(t_0) = 0; \quad i = 1, \dots, n. \quad (2)$$

В силу линейности системы (2) точки $x(t_1) + \delta_1 x(t_1)$, соответствующие всевозможным, достаточно малым по модулю, возмущениям $\delta_{1u}(t)$, заполняют область некоторого линейного многообразия P' , проходящего через точку $x(t_1)$. Из оптимальности траектории $x(t)$ легко вытекает, что размерность многообразия P' не превосходит $n-1$ и P' , вообще говоря, не касается траектории $x(t)$. Пусть $P(t_1)$ — некоторая $(n-1)$ -мерная плоскость, содержащая P' и не касающаяся траектории $x(t)$. Ковариантные координаты $(n-1)$ -мерной плоскости $P(t_1)$ обозначим через $a_1, \dots, a_n$; тогда $a_\alpha \delta_1 x^\alpha(t_1) = 0$.

Пусть $\varphi_j(t) = (\varphi_j^1(t), \dots, \varphi_j^n(t))$, $j = 1, \dots, n$, — фундаментальная система решений однородной системы, соответствующей системе (2), а $\|\varphi_j^i(t)\|$ — матрица, обратная к матрице $\|\varphi_j^i(t)\|$. Решение системы (2) можно записать в виде

$$\delta_1 x^i(t) = \varphi_\alpha^i(t) \int_{t_0}^t \psi_\beta^\alpha \frac{\partial f^\beta}{\partial u^\gamma} \delta u^\gamma d\tau, \quad i = 1, \dots, n. \quad (3)$$

Пользуясь равенством $a_\alpha \delta_1 x^\alpha(t_1) = 0$, получим

$$a_\alpha \delta_1 x^\alpha(t_1) = a_\alpha \varphi_\beta^\alpha(t_1) \int_{t_0}^{t_1} \psi_\gamma^\beta \frac{\partial f^\gamma}{\partial u^\nu} \delta u^\nu d\tau = 0.$$

Введем обозначения: $a_\alpha \varphi_\beta^\alpha(t_1) = b_\beta$, $b_\beta \psi_\gamma^\beta(t) = \psi_\gamma(t)$. Тогда

$$a_\alpha \delta_1 x^\alpha(t_1) = \int_{t_0}^{t_1} \psi_\alpha \frac{\partial f^\alpha}{\partial u^\beta} \delta u^\beta d\tau = 0.$$

Так как $\delta u(t) = (\delta u^1(t), \dots, \delta u^r(t))$ — произвольное достаточно малое по модулю возмущение, то из последнего равенства следует система уравнений

$$\psi_\alpha(t) \frac{\partial f^\alpha}{\partial u^i} = 0, \quad t_0 \leq t \leq t_1, \quad i = 1, \dots, r. \quad (4)$$

Вектор $\psi(t) = (\psi_1(t), \dots, \psi_n(t))$ имеет простой геометрический смысл: точка $x(t) + \delta_1 x(t)$ лежит в $(n-1)$ -мерной плоскости $P(t)$, проходящей через точку $x(t)$ и имеющей ковариантные координаты $\psi_1(t), \dots, \psi_n(t)$; в частности, $(\psi_1(t_1), \dots, \psi_n(t_1)) = (a_1, \dots, a_n)$. Пользуясь соотношением $\psi_i(t) = b_\alpha \psi_i^\alpha(t)$, $i = 1, \dots, n$, выводим систему дифференциальных уравнений для $\psi_i(t)$:

$$\dot{\psi}_i(t) = - \frac{\partial f^\alpha}{\partial x^i} \psi_\alpha, \quad i = 1, \dots, n. \quad (5)$$

Объединим системы (1), (4), (5):

$$\left. \begin{aligned} \dot{x}^i &= f^i(x, u), & i &= 1, \dots, n; \\ \dot{\psi}_i &= - \frac{\partial f^\alpha}{\partial x^i} \psi_\alpha, & i &= 1, \dots, n; \\ \psi_\alpha \frac{\partial f^\alpha}{\partial u^j} &= 0, & t_0 &\leq t \leq t_1, \quad j = 1, \dots, r. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Система (6) представляет собой совокупность необходимых условий, которым должны удовлетворять оптимальное управление $u(t)$, проходящее внутри открытой области Ω , и соответствующие ему оптимальная траектория $x(t)$ и вектор $\psi(t)$.

Умножая вектор $\psi(t)$ на подходящую константу (что не изменит траектории $x(t)$ и управления $u(t)$), мы можем добиться того, чтобы было $\psi_\alpha(t_0) \dot{f}^\alpha(x(t_0), u(t_0)) > 0$. Так как плоскость $P(t)$ не касается траектории $x(t)$, т. е. $\psi_\alpha \dot{f}^\alpha \neq 0$ при любом t , то в любой момент времени будет выполняться неравенство $\psi_\alpha \dot{f}^\alpha > 0$.

Если теперь предположить, что оптимальное управление протекает в замкнутой области $\bar{\Omega}$ и учесть неравенство $\psi_\alpha \dot{f}^\alpha|_{t=t_0} > 0$, то система (4) необходимых условий заменится более общим условием

$$\psi_\alpha \frac{\partial f^\alpha}{\partial u^\beta} \delta u^\beta \leq 0, \quad t_0 \leq t \leq t_1, \quad (7)$$

при произвольных возмущениях $\delta u^\beta(t)$, на которые наложены «конечные связи», вытекающие из условия $u(t) + \delta u(t) \in \bar{\Omega}$.

3°. Достаточные условия оптимальности в малом. В этом пункте мы снова предполагаем, что управляющий вектор $u(t)$ лежит внутри открытой области Ω и, следовательно, выполняются необходимые условия (6). Уравнения второго приближения $\delta_{II}x$ для возмущения δx имеют вид:

$$\delta_{II} \dot{x}^i = \frac{\partial f^i}{\partial x^\alpha} \delta_{II} x^\alpha + \frac{\partial f^i}{\partial u^\beta} \delta u^\beta + B^i(t),$$

где

$$B^i(t) = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 f^i}{\partial x^\alpha \partial x^\beta} \delta_1 x^\alpha \delta_1 x^\beta + 2 \frac{\partial^2 f^i}{\partial x^\alpha \partial u^\beta} \delta_1 x^\alpha \delta u^\beta + \frac{\partial^2 f^i}{\partial u^\alpha \partial u^\beta} \delta u^\alpha \delta u^\beta \right].$$

Точка с координатами $x^i(t) + \delta_{II} x^i(t) = x^i(t) + \delta_1 x^i(t) + \varphi_\alpha^i(t) \int_{t_0}^t \psi_\beta^\alpha B^\beta d\tau$ уже не лежит в плоскости $P(t)$. Если движущаяся точка при возмущенном движении к моменту t прошла за плоскость $P(t)$, то скалярное произведение

$$\begin{aligned} \psi_\alpha(t) \delta_{II} x^\alpha(t) &= \psi_\alpha(t) \delta_1 x^\alpha(t) + \psi_\alpha(t) \varphi_\beta^\alpha(t) \int_{t_0}^t \psi_\gamma^\beta B^\gamma d\tau = \\ &= \psi_\alpha(t) \varphi_\beta^\alpha(t) \int_{t_0}^t \psi_\gamma^\beta B^\gamma d\tau = \int_{t_0}^t \psi_\alpha^\beta B^\alpha d\tau \end{aligned}$$

положительно; если точка еще не дошла до плоскости $P(t)$, то

$$\psi_\alpha(t) \delta_{II} x^\alpha(t) = \int_{t_0}^t \psi_\alpha^\beta B^\alpha d\tau < 0.$$

Пусть в точке $(x(t_0), u(t_0), t_0)$ квадратичная форма $\psi_\alpha \frac{\partial^2 f^\alpha}{\partial u^i \partial u^h} \delta u^i \delta u^h$ (переменных $\delta u^1, \dots, \delta u^r$) является отрицательно-определенной. Тогда скалярное произведение $\psi_\alpha(t) \delta_{II} x^\alpha(t) = \int_{t_0}^t \psi_\alpha^\beta B^\alpha d\tau \leq 0$ при любых достаточно

малых по модулю возмущениях $\delta u(t)$ и достаточно малой разности $t - t_0$. В этом случае управление $u(t)$ и траектория $x(t)$ оптимальны в малом, т. е. точку $x(t_0)$ можно окружить столь малой окрестностью V , что если $x(t')$, $x(t'')$, $t' < t''$, — две произвольные точки траектории, принадлежащие V , то ни при каком управлении, достаточно близком к $u(t)$, нельзя попасть из точки $x(t')$ в $x(t'')$ за меньшее чем $t'' - t'$ время.

Если форма $\psi_\alpha \frac{\partial^2 f^\alpha}{\partial u^i \partial u^k} \delta u^i \delta u^k$ в точке $(x(t_0), u(t_0), t_0)$ неопределенная, то (при некотором достаточно общем дополнительном условии) никакое управление $u(t)$, лежащее вблизи момента $t = t_0$ внутри открытой области Ω , не может быть оптимальным даже в малом. Если, тем не менее, существуют оптимальные траектории, проходящие через точку $x(t_0)$, то соответствующие управляющие векторы $u(t)$ вблизи $t = t_0$ должны лежать на границе замкнутой области $\bar{\Omega}$.

4°. Принцип максимума. Из системы (6) и отрицательной определенности квадратичной формы $\psi_\alpha \frac{\partial^2 f^\alpha}{\partial u^i \partial u^k} \delta u^i \delta u^k$ следует, что выражение $\psi_\alpha(t) f^\alpha(x(t), u(t))$ достигает при фиксированных векторах $x(t)$, $\psi(t)$ и меняющемся векторе $u(t)$ относительного максимума: при достаточно малых по модулю возмущениях $\delta u(t)$ имеет место неравенство

$$\psi_\alpha(t) f^\alpha(x(t), u(t)) \geq \psi_\alpha(t) f^\alpha(x(t), u(t) + \delta u(t))$$

в течение всего времени, пока выполняются уравнения (6) и условие отрицательной определенности квадратичной формы.

Этот факт является частным случаем следующего общего принципа, который мы называем принципом максимума (принцип этот доказан нами пока лишь в ряде частных случаев):

Пусть функция $H(x, \psi, u) = \psi_\alpha f^\alpha(x, u)$ при любых фиксированных x, ψ имеет максимум по u , когда вектор u меняется в замкнутой области $\bar{\Omega}$; обозначим этот максимум через $M(x, \psi)$. Если $2n$ -мерный вектор (x, ψ) является решением гамильтоновой системы

$$\left. \begin{aligned} \dot{x}^i &= f^i(x, u) = \frac{\partial H}{\partial \psi_i}, \\ \dot{\psi}_i &= -\frac{\partial f^\alpha}{\partial x^i} \psi_\alpha = -\frac{\partial H}{\partial x^i}, \end{aligned} \right\} \quad i = 1, \dots, n, \quad (8)$$

где кусочно-непрерывный вектор $u(t)$ в каждый момент времени удовлетворяет условию $H(x(t), \psi(t), u(t)) = M(x(t), \psi(t)) > 0$, то $u(t)$ является оптимальным управлением, а $x(t)$ — соответствующей оптимальной (в малом) траекторией системы (1).

Зададим фиксированное начальное условие $x(t_0) = \xi_0$ и всевозможным образом начнем менять начальное условие $\psi(t_0) = \eta_0$. Тогда система (8) вместе с этими начальными условиями и условием $H(x(t), \psi(t), u(t)) = M(x(t), \psi(t)) > 0$ определяют множество всех оптимальных (в малом) траекторий, проходящих через точку $x(t_0) = \xi_0$, и соответствующих им оптимальных управлений $u(t)$.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
17 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Фельдбаум, Тр. 2-го Всесоюз. совещ. по теории автоматич. регулирования, 2, 1955, стр. 325.

А. А. ДЕЗИН

О РАЗРЕШИМЫХ РАСШИРЕНИЯХ ЛИНЕЙНЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ ОПЕРАТОРОВ С ЧАСТНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 7 IV 1956)

В приводимых построениях автор опирался на идеи, развитые С. Л. Соболевым, К. Фридриксом и М. И. Вишиком, в том виде, в котором они изложены в работах (1-5).

Пусть Ω — некоторая конечная область n -мерного пространства переменных $x = (x_1, \dots, x_n)$, ограниченная кусочно-гладкой поверхностью S . В Ω рассмотрим гильбертовы пространства вектор-функций $u = (u_1, \dots, u_N)$; $\bar{v} = (v_1, \dots, v_M)$; $u \in H$, $\bar{v} \in H^*$ с обычным скалярным произведением

$$[u, v]_N = \int_{\Omega} u_k v_k d\Omega; \quad [\bar{u}, \bar{v}]_M = \int_{\Omega} u_p \bar{v}_p d\Omega; \quad k = 1, \dots, N; \quad p = 1, \dots, M$$

(по повторяющимся индексам всегда предполагается суммирование). Будем говорить, что $u \in C_s$ (независимо от числа компонент u), если u s раз непрерывно дифференцируема в $\bar{\Omega}$.

Рассмотрим в Ω дифференциальный оператор

$$Eu \equiv A^{\rho} D_{\rho} u + Bu \quad (\rho = 1, \dots, n), \quad (E)$$

где $D_{\rho} = \partial / \partial x_{\rho}$; A^{ρ} , B — прямоугольные матрицы (M строк и N столбцов). Оператор преобразует вектор-функцию из N компонент в вектор-функцию из M компонент, будучи определенным на $u \in C_1$. Будем предполагать, что элементы матриц A^{ρ} , B удовлетворяют условиям: $a_{\rho k}^{\rho} \in C_1$; $b_{pk} \in C_0$. Для $u, \bar{v} \in C_1$ справедлива формула

$$[Eu, \bar{v}]_M = \int_S \sum_{\rho=1}^n \sum_{k=1}^N \sum_{p=1}^M a_{pk}^{\rho} v_p u_k \cos \widehat{nx_{\rho}} ds + [u, E^* \bar{v}]_N, \quad (1)$$

где E^* — формально сопряженный оператор $E^* \bar{v} \equiv -A^{\rho*} D_{\rho} \bar{v} + (B^* - D_{\rho} A^{\rho*}) \bar{v}$.

Разобьем граничную поверхность на систему гладких частей S^{α} . На каждой части будем считать определенным пространство $H_{S^{\alpha}}$ ($u_k \in H_{S^{\alpha}}$, если $\int_{S^{\alpha}} u_k^2 dS < \infty$). Будем говорить, что $h_1 \in C(S_{\alpha})$, если h_1 определена на S^{α} и существует $h_1 \in C_1$, для которой $h_1|_{S^{\alpha}}$ служит граничным значением на S^{α} . Пусть на S^{α} граничные значения $\bar{v} \in C_1$ подчинены системе условий (Γ^*) :

$$\gamma_r^* \bar{v}|_{S^{\alpha}} \equiv \gamma_{r, \alpha}^* \bar{v} = 0 \quad (r = 1, \dots, r_{\alpha}), \quad (\Gamma^*)$$

где $\gamma_r^* v \equiv l_r^p v_p$ — однородная линейная комбинация с коэффициентами $l_r^p \in C(S^\alpha)$. Предполагается, что соотношения (Γ^*) не содержат линейно зависимых, т. е. ранг соответствующей матрицы равен $r_\alpha \leq M$ и остается неизменным на S^α .

Пусть теперь временно $u = (u_1, \dots, u_N)$ — некоторая система функций из H_{S^α} и пусть из того, что

$$\int_{S^\alpha} \sum_{p=1}^n \sum_{k=1}^N \sum_{p=1}^M a_{pk}^p v_p u_k \cos \widehat{nx_p} ds \equiv 0$$

при любой $v = (v_1, \dots, v_M) \in C(S^\alpha)$, удовлетворяющей условиям (Γ^*) , следует

$$\gamma_{q,\alpha} u = 0 \text{ в смысле } H_{S^\alpha} \quad (q = 1, \dots, q_\alpha), \quad (\Gamma)$$

где $\gamma_{q,\alpha}$ — некоторые линейные операторы, определенные на $u \in H_{S^\alpha}$. Эти операторы имеют вид

$$\gamma_{q,\alpha} u \equiv \sum_{p=1}^n \sum_{k=1}^N \sum_{p=1}^M a_{pk}^p v_p^q u_k \cos \widehat{nx_p} |_{S^\alpha}, \quad (2)$$

где v_p^q ($p = 1, \dots, M$; $q = 1, \dots, q_\alpha \equiv M - r_\alpha$) — полный набор линейно независимых решений системы (Γ^*) . Хотя в записи (2) вид $\gamma_{q,\alpha}$ зависит от выбора этого «набора», система условий (Γ) , как нетрудно проверить, от него уже не зависит. Мы будем говорить, что система условий (Γ^*) порождает систему условий (Γ) . Условия вида (Γ^*) , заданные на всех S^α , на которые разбита S , породят для u систему условий (Γ) , определенную на всей S . В дальнейшем будем понимать условия (Γ^*) , (Γ) именно как определенные на всей граничной поверхности и всегда будем считать, что система условий (Γ^*) порождает условия (Γ) . Операторы $\gamma_{q,\alpha}$, для которых существуют порождающие их условия (Γ^*) , назовем допустимыми.

Будем говорить, что $u \in H$ принадлежит $\Omega_E^{\text{сл}}(\Gamma)$, если существует $\bar{f} \in H^*$ такая, что при любой $\bar{v} \in C_1$ и удовлетворяющей условиям (Γ^*) $[E^* \bar{v}, u]_N = [\bar{f}, \bar{v}]_M$. Для $u \in \Omega_E^{\text{сл}}(\Gamma)$ полагаем $E^{\text{сл}}(\Gamma) u = \bar{f}$. Оператор $E^{\text{сл}}$, введенный таким образом, определен однозначно. Можно ввести слабое расширение и для допустимых граничных операторов $\gamma_{q,\alpha}$, показав, что оно определено однозначно (ср. ^(4, 6)). Будем говорить, что $u \in H$ принадлежит $\Omega_E(\Gamma)$, если существуют $\bar{f} \in H^*$ и последовательность $u_i \in C_1$, удовлетворяющих условиям (Γ) , такие, что $\|u - u_i\| \rightarrow 0$; $\|E u_i - \bar{f}\| \rightarrow 0$ при $i \rightarrow \infty$. Для $u \in \Omega_E(\Gamma)$ полагаем $E(\Gamma) u = \bar{f}$, и будем называть так определенное расширение E сильным. Если операторы $\gamma_{q,\alpha}$, входящие в условия (Γ) , допустимые, то имеет место включение $\Omega_E(\Gamma) \subset \Omega_E^{\text{сл}}(\Gamma)$.

Очевидно, что аналогичные построения могут быть проведены и для оператора E^* (с заданием некоторой исходной системы условий (Δ^*) для u и т. д.). Рассмотрим некоторые, естественно возникающие, разложения пространств H , H^* .

Теорема 1. Справедливо разложение

$$H = R_{E^*(\Gamma^*)} \oplus \Omega_{E_0}^{\text{сл}}(\Gamma), \quad (3)$$

где $R_{E^*(\Gamma^*)}$ — замыкание области изменения сильного расширения оператора $E^*(\Gamma^*)$, а $\Omega_{E_0}^{\text{сл}}(\Gamma)$ — подпространство функций, удовлетворяющих уравнению $E^{\text{сл}}(\Gamma) u = 0$.

Обозначим через $(\dot{\Gamma}^*)$ свободные условия (т. е. отсутствие условий) для $\bar{u}$, а через $(\dot{\Delta}^*)$ — свободные условия для u . Порождаемые ими условия будут $(\dot{\Gamma})$, $(\dot{\Delta})$.

Теорема 2. *Справедливо разложение*

$$H = R_{E^*(\dot{\Delta})} \oplus \Omega_{E_0(\dot{\Gamma})}^{\text{cl}} \oplus P, \quad (4)$$

где $P = R_{E^*(\dot{\Gamma}^*)} \cap \Omega_{E_0(\dot{\Delta}^*)}^{\text{cl}}$, а остальные пространства определены как в теореме 1.

Последнее разложение является обобщением классического разложения вектора на соленоидальный, потенциальный и гармонический. Вектор-функции из P могут быть охарактеризованы как удовлетворяющие (в соответствующем смысле) уравнению $E^*Eu = 0$, рассматриваемому без граничных условий. Для весьма широкого класса областей $\Omega_{E(\dot{\Gamma})}^{\text{cl}} \equiv \Omega_{E(\dot{\Gamma})}$; $\Omega_{E(\dot{\Delta}^*)}^{\text{cl}} \equiv \Omega_{E(\dot{\Delta}^*)}$. Очевидно, что во всех проведенных рассуждениях можно поменять ролями E и E^* , заменив H на H^* .

Рассмотрим вопрос о том, какие условия обеспечивают для уравнения вида $Eu = \bar{f}$ существование задач, имеющих единственное решение при любой $\bar{f} \in H^*$.

Лемма 1. *Если для оператора $E^*(\Gamma^*)$, понимаемого в сильном смысле, существует ограниченный обратный, то $R_{E(\Gamma)}^{\text{cl}} = H^*$, где $R_{E(\Gamma)}^{\text{cl}}$ — область изменения оператора $E^{\text{cl}}(\Gamma)$.*

Для доказательства того, что уравнение $E^{\text{cl}}(\Gamma)u = \bar{h}$ имеет по крайней мере одно решение, достаточно рассмотреть реализацию непрерывного функционала $[\bar{h}, \{E^*(\Gamma^*)\}^{-1}g]_M$, порождаемого элементом $\bar{h}$ на $R_{E^*(\Gamma^*)}$, являющемся подпространством H .

Лемма 2. *Пусть замкнутый линейный оператор $\dot{E}$, действующий из H в H^* , имеет ограниченный обратный. Пусть $\bar{E}$ — некоторое замкнутое расширение $\dot{E}$, такое, что $R_{\bar{E}} = H^*$. Тогда существует по крайней мере одно такое расширение E оператора $\dot{E}$, что для него $R_E = H^*$ и E^{-1} существует и ограничен.*

Расширение E , удовлетворяющее условиям леммы 2, будем называть разрешимым. Из лемм 1 и 2 следует теорема 3.

Теорема 3 (разрешимости). *Пусть для оператора $E^*(\Gamma^*)$, понимаемого в сильном смысле, существует ограниченный обратный и пусть для оператора E при системе условий $(\tilde{\Gamma})$ таких, что $\Omega_{E(\tilde{\Gamma})} \subset \Omega_{E(\Gamma)}^{\text{cl}}$, также существует ограниченный обратный. Тогда для $E(\tilde{\Gamma})$ существует по крайней мере одно разрешимое расширение.*

Для использования теоремы 3 достаточно проверить существование ограниченных обратных операторов для сильных расширений E , E^* при однородных граничных условиях ($u|_S = 0$; $\bar{v}|_S = 0$). Для дифференциальных операторов основным методом доказательства существования (при некоторых граничных условиях (Γ)) ограниченного обратного служит получение неравенств вида

$$\|u\| \leq c^2 \|E(\Gamma)u\|. \quad (F)$$

Укажем некоторые классы операторов, для которых может быть получено неравенство (F) для данного оператора и формально сопряженного одновременно. Очевидно, достаточно получить (F) для гладких функций. Для $u \in \Omega_{E(\Gamma)}$ оно немедленно может быть получено предельным переходом. Ниже будем предполагать матрицы в (E) имеющими порядок $N \times N$ и все формулируемые условия выполняющимися в некоторой области Ω .

А. Пусть матрицы A^ρ ($\rho = 1, \dots, n$) в (Е) симметричны. Введем матрицу $C = B + B^* - D_\rho A^\rho$. Пусть существует система чисел ϑ_ρ такая, что

$$[(\vartheta_\rho A^\rho + C)u, u] \geq \alpha^2 [u, u]. \quad (A)$$

Тогда для функций $u \in \Omega_E(\Gamma_0)$; $v \in \Omega_{E^*}(\Gamma_0)$ ((Γ_0) — однородные условия) справедливо неравенство (F).

Доказательство проводится известным приемом: подстановкой в (1) $v = u \exp(-\vartheta_\rho x_\rho)$. Необычной является лишь замена $-\vartheta_\rho x_\rho$ на $\vartheta_\rho x_\rho$ при переходе к E^* , необходимая в случае, когда (A) достижимо лишь за счет свойств матрицы C . Отметим, что к операторам типа А (т. е. удовлетворяющим условию (A)) относятся не только $E u \equiv \left(\frac{\partial u_1}{\partial x_1} + \frac{\partial u_2}{\partial x_2}; \frac{\partial u_1}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_1}\right)$, но и $E u \equiv \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_1} + \frac{\partial u_3}{\partial x_2} - u_1; \frac{\partial u_1}{\partial x_1} - u_2; \frac{\partial u_1}{\partial x_2} - u_3\right)$, т. е. оператор $\Delta u - u$, приведенный к системе.

В. Введем в рассмотрение дифференциальный оператор $Fu \equiv C^\rho D_\rho u$ ($\rho = 1, \dots, n$), причем для простоты будем предполагать матрицы C^ρ , а также A^ρ и B в (Е) постоянными. Полагая $u \in C_2$; $u|_S = 0$, можем записать

$$[Eu, Fu] = \int_\Omega \mathcal{G}(D_\rho u, D_\rho u) d\Omega + [Bu, Fu], \quad (5)$$

где $\mathcal{G}(D_\rho u, D_\rho u)$ — некоторая квадратичная форма аргументов $\partial u_k / \partial x_\rho$, полученная в результате ряда интегрирований по частям и приведения подобных членов. Пусть существуют операторы $F, \bar{F}$ такие, что квадратичные формы $\mathcal{G}, \mathcal{G}^*$, входящие в выражения вида (5) для E, E^* , могут быть сделаны строго положительно-определенными по части аргументов, причем

$$\|Fu\|^2 \leq \alpha^2 \int_\Omega \mathcal{G}(D_\rho u, D_\rho u) d\Omega; \quad \|u\|^2 \leq \gamma^2(\Omega) \|Fu\|^2 \quad (B)$$

($\gamma^2(\Omega) \rightarrow 0$ при $\text{mes } \Omega \rightarrow 0$). Тогда в каждой достаточно малой подобласти Ω для операторов E, E^* справедливо неравенство (F). Неравенство немедленно распространяется на $u \in \Omega_E(\Gamma_0)$; $v \in \Omega_{E^*}(\Gamma_0)$ (при условии наличия аппроксимирующей последовательности из C_2).

Простейшим оператором E типа В (т. е. удовлетворяющим высказанным условиям) является оператор, у которого одна из матриц (например A^1) является строго положительно-определенной, а остальные — кососимметрическими. Достаточно положить $Fu \equiv \left(\frac{\partial u_1}{\partial x_1}; \dots; \frac{\partial u_N}{\partial x_1}\right)$. После двукратного интегрирования по частям члены $a_{kl}^\rho \frac{\partial u_l}{\partial x_\rho} \frac{\partial u_k}{\partial x_1}$ ($\rho = 2, \dots, n$)

сократятся, и останется лишь строго положительно-определенная форма, соответствующая A^1 . Оператор E^* является, очевидно, оператором того же типа. Прототипом систем типа В являются уравнения Коши—Римана.

Из теоремы 3 получаем утверждение: для операторов типа А или В существует разрешимое расширение.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Л. Соболев, Некоторые приложения функционального анализа в математической физике, Л., 1950. ² С. Л. Соболев, Изв. АН СССР, сер. матем., **18**, № 1 (1954). ³ K. Friedrichs, Trans. Am. Math. Soc., **55**, 132 (1944). ⁴ K. Friedrichs, Comm. Pure and Appl. Math., **7** (2), 345 (1954). ⁵ М. И. Вишик, Тр. Московск. матем. общ., **1**, 187 (1952). ⁶ А. А. Дезин, ДАН, **107**, № 1 (1956).

В. В. ИВАНОВ

ПРИБЛИЖЕННОЕ РЕШЕНИЕ ОСОБЫХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 21 III 1956)

Пусть X и Y — пространства Гильберта (не обязательно полные) и пусть $x_0, x_1, \dots, x_n, \dots$ — полная ортонормированная система элементов в X . Рассмотрим уравнение

$$Kx = Gx + \lambda Tx = y, \quad (1)$$

где λ — комплексный параметр; G и T — линейные операторы, переводящие элементы пространства X в элементы пространства Y , причем T — вполне непрерывный оператор, а G имеет обратный оператор G^{-1} . Наряду с уравнением (1) рассмотрим алгебраическую систему уравнений

$$\sum_{k=0}^n (Kx_k, Gx_j) \beta_k = (y, Gx_j), \quad j = 0, 1, \dots, n. \quad (2)$$

Теорема. Если оператор K имеет обратный, то для всех $n \geq n_0$ система (2) имеет единственное решение и для решений уравнений (1) и (2) справедливо соотношение:

$$\left\| x - \sum_{k=0}^n \beta_k x_k \right\| \rightarrow 0, \quad \text{когда } n \rightarrow \infty.$$

Наметим доказательство теоремы. Введем следующие пространства и операторы. X' — совокупность элементов $x' = \sum_{k=0}^n c_k x_k$; $X' \subset X$; $\bar{X}$ — совокупность элементов $\bar{x} \{c_0, c_1, \dots, c_n\}$; $\|\bar{x}\|^2 = \sum_{k=0}^n |c_k|^2$; φ_0 — линейный оператор, устанавливающий взаимно-однозначное соответствие между элементами X' и $\bar{X}$ по закону $\varphi_0 \left(\sum_{k=0}^n c_k x_k \right) = \bar{x} \{c_0, c_1, \dots, c_n\}$. Очевидно, что φ_0 имеет обратный оператор φ_0^{-1} и $\|\varphi_0\| = \|\varphi_0^{-1}\| = 1$. Y' — совокупность элементов $y' = \sum_{k=0}^n c_k Gx_k$, $Y' \subset Y$. $\bar{Y}$ — совокупность элементов $\bar{y} \{y_0, y_1, \dots, y_n\}$. Норма будет определена ниже. ψ_0 — линейный оператор, устанавливающий взаимно-однозначное соответствие между элементами Y' и $\bar{Y}$ по закону

$$\psi_0 y' = \bar{y} \{(y', Gx_0); (y', Gx_1); \dots; (y', Gx_n)\}, \quad \psi_0^{-1} \bar{y} = y' = \sum_{k=0}^n c_k Gx_k,$$

где $\{c_k\}$ — решение системы

$$\sum_{k=0}^n (Gx_k, Gx_j) c_k = y_j, \quad j = 0, 1, \dots, n. \quad (3)$$

В силу того, что G имеет обратный оператор и, следовательно, совокупность элементов $Gx_0, Gx_1, \dots, Gx_n$ является базисом в Y , система (3) имеет единственное решение $(1, 2)$. Положив $\|\bar{y}\| = \|\psi_0^{-1} \bar{y}\|$, получим $\|\psi_0\| = \|\psi_0^{-1}\| = 1$. ψ — линейная операция, являющаяся продолжением ψ_0 на все пространство Y : $\psi y = \bar{y} \{(y, Gx_0); (y, Gx_1); \dots; (y, Gx_n)\}$, $\|\psi y\| = \|\psi_0^{-1} \bar{y}\| = \left\| \sum_{k=0}^n c_k Gx_k \right\| \leq \|y\|$. Стало быть, $\|\psi\| = 1$.

Переписав уравнение (2) кратко в виде

$$\bar{K}\bar{x} = \bar{G}\bar{x} + \lambda \bar{T}\bar{x} = \bar{y}, \quad (2')$$

заметим, что $\bar{G} = \psi_0 G \varphi_0^{-1}$, $\bar{T} = \psi T \varphi_0^{-1}$.

Далее, для любого $x \in X$ найдем такие x' и y' , что

$$\|x - x'\| < \varepsilon'_n, \quad \|Tx - y'\| < \varepsilon''_n \|x\|, \quad \varepsilon'_n, \varepsilon''_n \rightarrow 0, \quad \text{когда } n \rightarrow \infty.$$

(Последняя оценка получается использованием вполне непрерывности T (1)). После этого для доказательства теоремы остается воспользоваться теоремой Л. В. Канторовича (3) .

Применим изложенный результат к сингулярному интегральному уравнению *

$$Kx = A(t_0)x(t_0) + \frac{B(t_0)}{\pi i} \int_{\gamma} \frac{x(t) dt}{t - t_0} + \lambda \int_{\gamma} T(t, t_0)x(t) dt = y(t_0), \quad (4)$$

где γ — окружность единичного радиуса с центром в начале координат; y, A, B, T по обоим аргументам входят на γ в класс функций $H(\mu)$, удовлетворяющих условию Гельдера с показателем μ , $0 < \mu < 1$, и $A^2 - B^2 \neq 0$ на γ .

Условимся, что везде в дальнейшем $M_1, M_2, \dots$ будут обозначать константы, для которых могут быть найдены эффективные оценки, и для любой функции x из H x^+ и $-x^-$ будут обозначать предельные значения функций, аналитических, соответственно, внутри и вне γ и связанных с x формулами Племель—Сохоцкого (5) .

Рассмотрим три случая.

1. Индекс $\kappa = \frac{1}{2\pi} \left[\arg \frac{A-B}{A+B} \right]_{\gamma} = 0$, оператор K имеет обратный **. В этом случае X — пространство функций, удовлетворяющих условию Гельдера; $Y = X$; $\|x\|^2 = \frac{1}{2\pi} \int_{\gamma} |x|^2 |dt|$; система $\{x_n\}$: $1, t, \dots, t^n, \dots, t^{-1}, t^{-2}, \dots, t^{-n}, \dots$; система $\{Gx_n\}$: $S, St, \dots, St^{+n}, \dots, Dt^{-1}, Dt^{-2}, \dots, Dt^{-n}, \dots, S = A + B, D = A - B$.

Воспользовавшись известной формулой для решения характеристического уравнения (5) и заметив, что для любых функций $f, \varphi \in X$

$$\|f\varphi\| \leq M_{\varphi} \|f\|, \quad \left\| \frac{1}{\pi i} \int_{\gamma} \frac{f(t) dt}{t - t_0} \right\| = \|f\|,$$

$$\left\| \frac{1}{\pi i} \int_{\gamma} \frac{\varphi(t) f(t) dt}{t - t_0} \right\| \leq M_{\varphi} \|f\|, \quad \text{где } M_{\varphi} = \max_{\gamma} |\varphi|,$$

* Следует отметить, что в случае $\lambda = 0$ доказанная теорема в неявном виде применялась С. Г. Михлиным (4) при решении задачи Дирихле. Кроме того, подобные построения производились Л. В. Канторовичем (3) при решении уравнения Штурма—Лиувилля методом Галеркина.

** Это последнее условие при определенных ограничениях эквивалентно условию однозначной разрешимости соответствующей алгебраической системы вида (2) для достаточно большого n (3) .

можно найти эффективные оценки для $\|G\|$ и $\|G^{-1}\|$ (см. также (4)). Далее, используя теорему Племеля — Привалова о характере непрерывности x^+ и x^- в зависимости от x (5), легко показать, что $G^{-1}x \in H(\mu)$ вместе с x и решение уравнения (4) $x^* \in H(\mu)$. Поэтому ^(2,3) $\varepsilon'_n < \frac{M_1}{n^{\mu}} \|x^*\|$, $\varepsilon''_n < \frac{M_2}{n^{\mu}}$. Отсюда, в силу доказанной теоремы и одной из теорем Л. В. Канторовича (3), получим:

$$\left\| x^*(t) - \sum_{k=-n}^n \beta_k t^k \right\| < \frac{M_3}{n^{\mu}} \|x^*\|, \quad n \geq n_0, \quad (5)$$

где $\{\beta_k\}$ — решение системы вида (2).

Замечание 1. Из оценки (5) можно получить ^(2,3,6) оценку

$$\left| x^*(t) - \sum_{k=-n}^n \beta_k t^k \right| < \frac{M_4}{n^{\mu-1/2}}. \quad (5')$$

Замечание 2. Если $y, A, B, \int_{\gamma} T(t, t_0) x^*(t) dt$ имеют p -ю производную, входящую в $H(\mu)$, $0 < \mu < 1$, то, рассуждая аналогично, получим

$$\left| x^*(t) - \sum_{k=-n}^n \beta_k t^k \right| < \frac{M_5}{n^{p+\mu-1/2}}. \quad (5'')$$

Если коэффициенты уравнения (4) и $\int_{\gamma} T(t, t_0) x^*(t) dt$ являются аналитическими функциями в некотором кольце, содержащем γ внутри себя, то $\left| x^*(t) - \sum_{k=-n}^n \beta_k t^k \right| < M_6 q^n$, $q < 1$.

Замечание 3. Применим к обеим частям уравнения (4) оператор

$$G'\chi = A(t_0)\chi(t_0) - \frac{B(t_0)}{\pi i} \int_{\gamma} \frac{\chi(t) dt}{t - t_0}.$$

Тогда

$$x^*(t_0) = G'y - \lambda \int_{\gamma} \Gamma(t, t_0) x^*(t) dt, \quad \text{где } \Gamma(t, t_0) \in H(\mu).$$

Легко доказать, что функции $\varphi_n(t_0) = G'y - \lambda \int_{\gamma} \Gamma(t, t_0) \sum_{k=-n}^n \beta_k t^k dt$ сходятся к $x^*(t_0)$ равномерно при любом $\mu > 0$.

2. $\kappa > 0$. Всякое решение уравнения (4) является в то же время решением характеристического уравнения $Gx = y - \lambda \int_{\gamma} T(t, t_0) x(t) dt$ и, следовательно, неизбежно имеет структуру ^(4,5)

$$x^* = \tilde{x} + \sum_{k=1}^{\kappa} d_k \zeta_k, \quad (6)$$

где $\{\zeta_k\}$ — линейно независимые решения однородного характеристического уравнения; $\{d_k\}$ — некоторые константы; $\tilde{x}$ разлагается в ряд Фурье по степеням t с наибольшим показателем $-\kappa - 1$. Подставив выражение (6) в уравнение (4), имеем

$$\begin{aligned} \tilde{K}\tilde{x} &= A\tilde{x} + \frac{B}{\pi i} \int_{\gamma} \frac{\tilde{x} dt}{t - t_0} + \lambda \int_{\gamma} T(t, t_0) \tilde{x} dt = \\ &= y - \lambda \sum_{k=1}^{\kappa} d_k \int_{\gamma} T(t, t_0) \zeta_k(t) dt = \tilde{y}. \end{aligned} \quad (7)$$

Последнее уравнение является уравнением типа (1). Считая, что оператор $\tilde{K}$ имеет обратный (см. сноску на стр. 16) и используя доказанную в начале теорему, как и ранее, получим:

$$\left| \tilde{x}(t) - \sum_{k=1}^n \beta_k t^k - \sum_{k=-n}^{-x-1} \beta_k t^k \right| < \frac{M_7}{n^{\mu-1/2}},$$

где $\{\beta_k\}$ — решение системы

$$\sum_{k=0}^n (\tilde{K}t^k, \tilde{G}t^j) \beta_k + \sum_{k=-n}^{-x-1} (\tilde{K}t^k, \tilde{G}t^j) \beta_k = (\tilde{y}, \tilde{G}t^j),$$

$$j = 0, 1, \dots, x, \pm(x+1), \dots, \pm n. \quad (8)$$

3. $x < 0$, оператор K имеет обратный. Решение уравнения (4) получается при помощи решения уравнения

$$K_1 x = Sx^+ + Dt_0^{-x} x^- + \lambda \int T(t, t_0) (x^+ + t^{-x} x^-) dt = y, \quad (9)$$

где $x = x^+ + x^-$, x^- обращается на бесконечности в нуль, по формуле $x^* = x^+ + t^{-x} x^-$.

Уравнение (9) является уравнением типа (1). Предположив, что оператор K_1 имеет обратный и применив к уравнению (9) изложенные выше

соображения, получим $\left\| x - \sum_{k=-n}^n \beta_k t^k \right\| < \frac{M_8}{n^{\mu}}$. Легко видеть, что в таком

случае $\left\| x^+ - \sum_{k=0}^n \beta_k t^k \right\| < \frac{M_8}{n^{\mu}}$, $\left\| x^- - \sum_{k=-n}^{-1} \beta_k t^k \right\| < \frac{M_8}{n^{\mu}}$. Отсюда, как и прежде,

найдем $\left| x^*(t) - \sum_{k=0}^n \beta_k t^k - \sum_{k=-n}^{-1} \beta_k t^{k-x} \right| < \frac{M_9}{n^{\mu-1/2}}$, где $\{\beta_k\}$ — решение системы

$$\sum_{k=-n}^n (K_1 t^k, G_1 t^j) \beta_k = (y, G_1 t^j), \quad j = 0, \pm 1, \dots, \pm n. \quad (10)$$

Новочеркасский политехнический институт
им. С. Орджоникидзе

Поступило
24 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. А. Люстерник, В. И. Соболев, Элементы функционального анализа, М.—Л., 1951. ² И. П. Натансон, Конструктивная теория функций, М.—Л., 1948. ³ Л. В. Канторович, Усп. матем. наук, 3, 6 (29) (1948). ⁴ С. Г. Михлин, Усп. матем. наук, 3, 3(25) (1948). ⁵ Н. И. Мусхелишвили, Сингулярные интегральные уравнения, М.—Л., 1946. ⁶ Л. В. Канторович, В. И. Крылов, Приближенные методы высшего анализа, М.—Л., 1952.

И. И. ПЯТЕЦКИЙ-ШАПИРО

КЛАССИФИКАЦИЯ МОДУЛЯРНЫХ ГРУПП

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 19 IV 1956)

Целью настоящей заметки является перечисление всех модулярных групп, связанных с алгебрами умножений римановых матриц (р. м.). Обозначения и определения некоторых основных понятий см. ⁽³⁾. Описание всех абстрактных алгебр, изоморфных алгебрам умножений р. м., было дано Албертом ^(1,2). Напомним некоторые элементарные свойства этих алгебр. Алгебра $\mathfrak{A}$ задается обычно как алгебра квадратных матриц порядка $2r$. Всегда существует невырожденная кососимметрическая матрица R_0 , называемая главной матрицей, при помощи которой в $\mathfrak{A}$ вводится инволюция

$$A \rightarrow A^\sigma = R_0 A' R_0^{-1}.$$

Алберт показал, что алгебра $\mathfrak{A}$ — полупростая алгебра и, следовательно, является прямой суммой простых алгебр $\mathfrak{A}_1, \dots, \mathfrak{A}_m$ с главными матрицами $R_1, \dots, R_m$.

Теорема 1. *Модулярная группа $\Gamma_{\mathfrak{A}, R_0}$ соизмерима с прямым произведением модулярных групп $\Gamma_{\mathfrak{A}_k, R_k}$. Область $K_{\mathfrak{A}, R_0}$ является произведением областей $K_{\mathfrak{A}_k, R_k}$.*

Как известно, всякая простая алгебра является полной матричной алгеброй над алгеброй с делением. Имеет место следующая теорема, сводящая описание модулярных групп для простой алгебры к описанию модулярных групп для алгебры с делением.

Теорема 2. *Пусть $\mathfrak{A}_1$ — алгебра квадратных матриц порядка $2r$ с главной матрицей R_1 . Если $\mathfrak{A}_1$, рассматриваемая как абстрактная алгебра, изоморфна полной матричной алгебре порядка t над алгеброй с делением, то r делится на t и существует такая алгебра квадратных матриц $\mathfrak{A}_0$ порядка $2r_0$, $r_0 \leq r/t$, являющаяся алгеброй с делением, с главной матрицей R_0 , что области $K_{\mathfrak{A}_1, R_1}$ и $K_{\mathfrak{A}_0, R_0}$ аналитически эквивалентны, а модулярные группы $\Gamma_{\mathfrak{A}_1, R_1}$ и $\Gamma_{\mathfrak{A}_0, R_0}$ соизмеримы.*

Таким образом, описание всех модулярных групп свелось к описанию модулярных групп для алгебр с делением. Пусть $\mathfrak{A}$ — алгебра с делением над полем рациональных чисел с инволюцией $a \mapsto a^\sigma$, изоморфная алгебре умножений какой-нибудь р. м. Обозначим через $\mathfrak{K}$ центр алгебры $\mathfrak{A}$, а через $\mathfrak{K}_0$ — совокупность всех элементов $\mathfrak{K}$, сохраняющихся при инволюции. Известно, что $\mathfrak{K}_0$ — абсолютно вещественное поле алгебраических чисел степени t и что $\mathfrak{K}$ либо совпадает с $\mathfrak{K}_0$, либо совпадает с $\mathfrak{K}_0(q)$, где $q^\sigma = -q$, $q^2 = \alpha$, α — абсолютно положительный элемент поля $\mathfrak{K}$. В первом случае $\mathfrak{A}$ называется алгеброй первого рода, во втором случае — алгеброй второго рода.

Если алгебра $\mathfrak{A}$ первого рода, то ее ранг r равен tv^2 , где $v = 1, 2$ ^(1,2). Случай $v = 1$, т. е. случай совпадения $\mathfrak{A}$ с $\mathfrak{K}_0$, подробно рассмотрен в ⁽⁴⁾, поэтому в дальнейшем мы будем считать, что $v = 2$. Если алгебра $\mathfrak{A}$ второго рода, то ее ранг r равен $2tv^2$, где v может быть любым целым числом. Обозначим через $\mathfrak{O}$ какое-нибудь максимальное кольцо в $\mathfrak{A}$ с ко-

нечным базисом. Рассмотрим алгебру матриц порядка m с элементами из $\mathfrak{A}$. Введем в эту алгебру инволюцию

$$A = (a_{ks}) \rightarrow A^\sigma = (b_{ks}), \quad b_{ks} = a_{sk}^\sigma.$$

Матрицу H условимся называть кососимметрической, если $H^\sigma = -H$. Рассмотрим совокупность $\Delta_{H, \mathfrak{D}}$ всех матриц G порядка m с элементами из $\mathfrak{D}$, для которых выполняется соотношение $G^\sigma H G = H$, где H — некоторая регулярная кососимметрическая матрица.

Покажем, что группа $\Delta_{H, \mathfrak{D}}$ — это модулярная группа для некоторой алгебры, изоморфной $\mathfrak{A}$.

Рассмотрим m -мерное пространство векторов-столбцов с компонентами из алгебры $\mathfrak{A}$. Это пространство можно рассматривать как пространство размерности mr над полем рациональных чисел. Сопоставим каждой матрице A с элементами из $\mathfrak{A}$ линейное преобразование

$$a \rightarrow Aa, \quad a = \begin{pmatrix} a_1 \\ \vdots \\ a_m \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Кососимметрическое скалярное произведение определяется формулой

$$(a, b) = S(a^\sigma H b); \quad (2)$$

$S(c)$ — след элемента c в алгебре $\mathfrak{A}$, а a^σ — вектор-строка с компонентами $a_1^\sigma, \dots, a_m^\sigma$.

В нашем пространстве существует такой базис:

$$x_1, \dots, x_{mr}, \quad (3)$$

что линейные преобразования (1) записываются в этом базисе целочисленными матрицами тогда и только тогда, когда все элементы матрицы A принадлежат кольцу $\mathfrak{D}$. Обозначим через R_0 матрицу скалярного произведения (2) в базисе (3). Пусть преобразование, соответствующее матрице $G \in \Delta_{H, \mathfrak{D}}$, записывается в базисе (3) матрицей U . Совокупность всех матриц U образует модулярную группу $\Gamma_{\mathfrak{A}, R_0}$, являющуюся точным представлением группы $\Delta_{H, \mathfrak{D}}$.

Имеет место также и обратное утверждение.

Теорема 3. Любая группа $\Gamma_{\mathfrak{A}, R_0}$, связанная с алгеброй с делением $\mathfrak{A}$, соизмерима с какой-нибудь группой $\Delta_{H, \mathfrak{D}}$.

Отметим, что если $\mathfrak{D}_1$ и $\mathfrak{D}_2$ — два максимальных кольца с конечным базисом алгебры $\mathfrak{A}$, то группы $\Delta_{H, \mathfrak{D}_1}$ и $\Delta_{H, \mathfrak{D}_2}$ соизмеримы.

Две матрицы H_1 и H_2 условимся называть эквивалентными, если существуют такая матрица B с элементами из $\mathfrak{A}$ и такой элемент ρ из центра алгебры $\mathfrak{A}$, что

$$H_2 = \rho B^\sigma H_1 B.$$

Можно показать, что если H_1 и H_2 эквивалентны, то группы $\Delta_{H, \mathfrak{D}_1}$ и $\Delta_{H, \mathfrak{D}_2}$ соизмеримы. Нетрудно показать, что каждая кососимметрическая матрица эквивалентна диагональной матрице.

Рассмотрим теперь вопрос о структуре области $K_{\mathfrak{A}, R_0}$ для группы $\Delta_{H, \Sigma}$. Структура области $K_{\mathfrak{A}, R_0}$ зависит только от вещественной оболочки алгебры $\mathfrak{A}$ и от матрицы H . Поэтому в дальнейшем будем обозначать $K_{\mathfrak{A}, R_0}$ через $K_{\mathfrak{A}, H}$. Если алгебра $\mathfrak{A}$ первого рода, то, как легко видеть, вещественная оболочка $\mathfrak{A}$ — либо прямая сумма t алгебр вещественных матриц второго порядка, либо прямая сумма t алгебр кватернионов. В первом случае область $K_{\mathfrak{A}, H}$ представляет собой произведение t симметрических областей третьего типа степени m . Во втором случае область $K_{\mathfrak{A}, H}$ представляет собой произведение t симметрических областей второго типа степени m (3).

Если алгебра $\mathfrak{A}$ — второго рода, то ее вещественная оболочка — прямая сумма t алгебр комплексных матриц порядка mv . В этом случае структура области $K_{\mathfrak{A}, H}$ зависит от H . Введем понятие об индексе H . Пусть $\mathscr{K}_0^{(1)}, \dots, \mathscr{K}_0^{(t)}$ — все поля, сопряженные с полем $\mathscr{K}_0$. Обозначим через $H^{(1)}, \dots, H^{(t)}$ соответствующие сопряженные с H матрицы. В вещественной оболочке матричной алгебры порядка m над $\mathfrak{A}$ матрицам $H^{(1)}, \dots, H^{(t)}$ соответствуют косоэрмитовы матрицы порядка mv . Известно, что собственные значения регулярной косоэрмитовой матрицы чисто мнимы. Обозначим через σ_k число собственных значений матрицы $H^{(k)}$ с аргументом $\pi/2$, а через s_k — наименьшее из чисел $\sigma_k, mv - \sigma_k$. Индексом H назовем целочисленный вектор $s = (s_1, \dots, s_t)$. Обозначим через $K_1^{(p, q)}$ совокупность всех прямоугольных матриц Z из p строк и q столбцов, для которых $\bar{Z}'Z < E$. Если $p = 0$, то $K_1^{(p, q)}$ состоит из одной точки. $K_1^{(p, q)}$ является симметрической областью первого типа. Можно показать, что если $s = (s_1, \dots, s_t)$ — индекс H , то область $K_{\mathfrak{A}, H}$ есть прямое произведение областей $K_1^{(s_1, mv-s_1)}, \dots, K_1^{(s_t, mv-s_t)}$. Заметим, что существуют матрицы H с любым наперед заданным индексом.

Как было показано Албертом ⁽²⁾, существуют три типа алгебр с делением, являющихся алгебрами умножений $p. m.$

Первый тип. Алгебра $\mathfrak{A}$ — алгебра второго рода. Рассмотрим вначале случай, когда алгебра $\mathfrak{A}$ коммутативна, т. е. является мнимым квадратичным расширением $\mathscr{K}$ абсолютно вещественного поля алгебраических чисел $\mathscr{K}_0$ степени t . Инволюция в $\mathscr{K}$ — это переход к комплексно сопряженному числу. Кольцо $\mathfrak{D}$ — это совокупность всех целых чисел поля $\mathscr{K}$. Группа $\Delta_{H, \mathfrak{D}}$ — это группа всех матриц G порядка m , элементы которых — целые числа поля $\mathscr{K}$, удовлетворяющих соотношению

$$G'H\bar{G} = H.$$

Если $s = (s_1, \dots, s_t)$ — индекс матрицы H , то область $K_{\mathfrak{A}, H}$ для группы $\Delta_{H, \mathfrak{D}}$ — это произведение симметрических областей первого типа $K_1^{(s_1, mv-s_1)}, \dots, K_1^{(s_t, mv-s_t)}$. Точкой такой области является матричный вектор $Z = (Z_1, \dots, Z_t)$, где Z_k — прямоугольная матрица с s_k строками и $m - s_k$ столбцами. Существует такая комплексная матрица P_k , что

$$P'_k H^{(k)} \bar{P}_k = \pm i \begin{pmatrix} -E_{s_k} & 0 \\ 0 & E_{m-s_k} \end{pmatrix}.$$

Каждой матрице $G \in \Delta_{H, \mathfrak{D}}$ соответствует матричный вектор $M = (M_1, \dots, M_t)$, $M_k = P_k^{-1} G^{(k)} P_k$. Сопоставим матрице $G \in \Delta_{H, \mathfrak{D}}$ преобразование области $K_{\mathfrak{A}, H}$

$$Z = (Z_1, \dots, Z_t) \rightarrow \tilde{Z} = (\tilde{Z}_1, \dots, \tilde{Z}_t), \quad M_k = \begin{pmatrix} M_{k1} & M_{k2} \\ M_{k3} & M_{k4} \end{pmatrix},$$

$$\tilde{Z}_k = (M_{k1}Z_k + M_{k2})(M_{k3}Z_k + M_{k4})^{-1},$$

Отметим, что некоторые из введенных нами групп были рассмотрены в работах Браун и Клингена ⁽⁷⁾. Однако в этих работах не была указана связь этих групп с алгебрами умножений $p. m.$

Описание группы $\Gamma_{\mathfrak{A}, R_0}$ и области $K_{\mathfrak{A}, R_0}$ для любой алгебры $\mathfrak{A}$ с делением второго рода можно получить при помощи аналогичных соображений.

Второй тип. $\mathfrak{A}$ — алгебра неопределенных кватернионов над абсолютно вещественным полем алгебраических чисел $\mathscr{K}$ степени t с базисом

$$1, i, j, k = ij, \quad i^2 = \alpha, \quad j^2 = \beta, \quad ij = -ji,$$

α и β — абсолютно положительные числа поля $\mathscr{K}$. Инволюция задается соотношениями $i^\sigma = i, j^\sigma = j, k^\sigma = -k$.

Пользуясь теоремой Хассе ⁽⁶⁾ о представлении чисел при помощи квадратичной формы от 4 переменных, можно показать, что все кососимметрические матрицы эквивалентны между собой.

Обозначим через $\mathfrak{D}$ какое-нибудь максимальное кольцо алгебры $\mathfrak{A}$ с конечным базисом. Модулярная группа $\Delta_{H, \mathfrak{D}}$ состоит из всех матриц G с элементами из $\mathfrak{D}$, для которых $G^\sigma kG = kE$, $H = kE$. Сопоставим матрице G порядка m с элементами из $\mathfrak{A}$ вещественную матрицу M порядка $2m$

$$G = G_0 + G_1 i + G_2 j + G_3 k \leftrightarrow M = \begin{pmatrix} G_0 + V\alpha G_1 & G_2 V\beta + G_3 V\alpha\beta \\ G_2 V\beta - G_3 V\alpha\beta & G_0 - V\alpha G_1 \end{pmatrix}.$$

Можно считать, что точкой области $K_{\mathfrak{A}, H}$ является матричный вектор $Z = (Z_1, \dots, Z_t)$, где $Z_1, \dots, Z_t$ — комплексные симметрические матрицы с положительной мнимой частью. Сопоставим матрице $G \in \Delta_{H, \mathfrak{D}}$ преобразование

$$Z = (Z_1, \dots, Z_t) \rightarrow \tilde{Z} = (\tilde{Z}_1, \dots, \tilde{Z}_t), \quad M^{(k)} = \begin{pmatrix} M_1^{(k)} & M_2^{(k)} \\ M_3^{(k)} & M_4^{(k)} \end{pmatrix}, \\ \tilde{Z}_h = (M_1^{(k)} Z_h + M_2^{(k)}) (M_3^{(k)} Z_h + M_4^{(k)})^{-1},$$

Третий тип. $\mathfrak{A}$ — алгебра определенных кватернионов над абсолютно вещественным полем алгебраических чисел $\mathcal{K}$ степени t с базисом

$$1, i, j, k = ij, \quad ij = -ji, \quad i^2 = -\alpha, \quad j^2 = -\beta, \quad k^2 = -\alpha\beta,$$

α и β — абсолютно положительные элементы поля $\mathcal{K}$. Инволюция определяется соотношениями $i^\sigma = -i$, $j^\sigma = -j$, $k^\sigma = -k$.

Пусть H — кососимметрическая матрица порядка m с элементами из $\mathfrak{A}$. Обозначим через $\mathfrak{D}$ какое-нибудь максимальное кольцо с конечным базисом алгебры $\mathfrak{A}$. Группа $\Delta_{H, \mathfrak{D}}$ состоит из всех матриц G порядка m с элементами из $\mathfrak{D}$, для которых выполнено соотношение $G^\sigma H G = H$.

Точкой области $K_{\mathfrak{A}, H}$ является матричный вектор

$$Z = (Z_1, \dots, Z_t), \quad Z'_k = -Z_k, \quad \bar{Z}_k Z_k + E > 0.$$

Сопоставим каждой матрице G с элементами из $\mathfrak{A}$ комплексную матрицу W

$$G = G_0 + G_1 i + G_2 j + G_3 k \leftrightarrow W = \begin{pmatrix} G_0 + G_1 i V\alpha & G_2 V\beta + G_3 i V\alpha\beta \\ -G_2 V\beta + G_3 i V\alpha\beta & G_0 - G_1 i V\alpha \end{pmatrix}.$$

Пусть $W^{(1)}, \dots, W^{(t)}$ — матрицы, сопряженные с W . Можно показать, что для любого s существует такая матрица P_s , что $P_s J = \bar{J} P_s$, $i P'_s T \bar{P}_s = H^{(s)}$,

$$T = \begin{pmatrix} -E & 0 \\ 0 & E \end{pmatrix}, \quad J = \begin{pmatrix} 0 & E \\ -E & 0 \end{pmatrix}.$$

Положим $M_s = P_s^{-1} W^{(s)} P_s$ и сопоставим каждой матрице $G \in \Delta_{H, \mathfrak{D}}$ преобразование

$$Z = (Z_1, \dots, Z_t) \rightarrow \tilde{Z} = (\tilde{Z}_1, \dots, \tilde{Z}_t), \quad M_k = \begin{pmatrix} M_{k1} & M_{k2} \\ M_{k3} & M_{k4} \end{pmatrix}, \\ \tilde{Z}_k = (M_{k1} Z_k + M_{k2}) (M_{k3} Z_k + M_{k4})^{-1},$$

В заключение выражаю благодарность А. О. Гельфонду и И. Р. Шафаревичу за внимание, проявленное ими к настоящей работе.

Калужский педагогический институт

Поступило
17 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. A. Albert, Ann. of Math., **35**, 500 (1934). ² A. A. Albert, Ann. of Math., **36**, 886 (1935). ³ И. И. Пятецкий-Шапиро, ДАН, **106**, № 6 (1956). ⁴ И. И. Пятецкий-Шапиро, Изв. АН СССР, сер. матем., **20**, 53 (1956). ⁵ К. Зигель, Автоморфные функции, М., 1954. ⁶ H. Hasse, J. f. reine u. ang. Math., **153**, 113 (1924). ⁷ H. Klingen, Math., Ann., **130**, 137 (1955).

Б. А. РОЗЕНФЕЛЬД

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СИММЕТРИЧЕСКИХ ПРОСТРАНСТВ С ПРОСТЫМИ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

(Представлено академиком П. С. Александровым 13 IV 1956)

Берже ^(1, 2) дал классификацию всех симметрических пространств с некомпактными простыми фундаментальными группами, аналогичную классификации Картана ⁽³⁾ для компактных простых групп. Одновременно и независимо ту же задачу для классических простых групп решил Феденко ⁽⁴⁾, нашедший, в частности, два пространства, пропущенные Берже *. Мы показали, что все симметрические пространства с компактными простыми фундаментальными группами, как классическими ⁽⁵⁾, так и особыми ⁽⁶⁾, могут быть геометрически интерпретированы в виде многообразий образов симметрии различных неевклидовых пространств, для отдельных некомпактных групп аналогичная интерпретация была предложена нами ^(5, 7) и Феденко ⁽⁴⁾. В настоящей работе аналогичная интерпретация строится для всех симметрических пространств с простыми фундаментальными группами. В работе применяются обычные обозначения компактных простых групп, а для некомпактных групп приняты те же обозначения, что и для компактных групп с той же комплексной формой, но со значками $l, -, \sim$.

Будем рассматривать пространства над алгебрами R вещественных чисел, $R(\alpha)$ комплексных или двойных чисел, $R(\alpha, \beta)$ (анти)кватернионов, $R(\alpha, \beta, \gamma)$ (анти)октав, $R(\alpha, \beta, A)$ и $R(\alpha, \beta, \gamma, A)$ комплексных или двойных (анти)кватернионов и (анти)октав, $R(\alpha, \beta, A, B)$ и $R(\alpha, \beta, \gamma, A, B)$ (анти)кватернионных (анти)кватернионов и (анти)октав, $R(\alpha, \beta, \gamma, A, B, \Gamma)$ (анти)октавных (анти)октав. Базисы этих алгебр состоят, соответственно, из элементов $1; 1, \alpha; 1, \alpha, \beta, \alpha\beta; 1, \alpha, \beta, \alpha\beta, \gamma, \alpha\gamma, \beta\gamma, (\alpha\beta)\gamma$ и из произведений этих элементов на аналогичные элементы $1, A, B, AB, \dots$, причем квадраты всех элементов $\alpha, \dots, A, \dots$ равны ± 1 , элементы $\alpha, \beta, \dots$ антикоммутируют, так же как $A, B, \dots$, элементы $\alpha, \dots$ и $A, \dots$ коммутируют. Элементы α обозначаются $i, j, k, l, \dots$, если $\alpha^2 = -1$ и $e, f, \dots$, если $\alpha^2 = +1$, аналогичные элементы A обозначаются $I, J, K, L, \dots$ и $E, F, \dots$ (об этих алгебрах см. ⁽⁷⁾, стр. 441, 449 и 534).

Проективные пространства $P_n, P_n(\alpha)$ и $P_n(\alpha, \beta), P_n(\alpha, \beta, A)$ и $P_n(\alpha, \beta, A, B), P_n(\alpha, \beta, \gamma)$ и $P_n(\alpha, \beta, \gamma, A)$ определены в ⁽⁷⁾ (стр. 270, 578, 668, 679 и 683), остальные определяются аналогично. В $P_n(\alpha, \dots)$ прямые и плоскости, коллинеации и корреляции определяются так же, как в P_n .

Неевклидовы пространства $S_n, K_n(\alpha), \dots, K_n(\alpha, \beta, \gamma, A, B, \Gamma)$ над этими алгебрами определяются как P_n и $P_n(\alpha, \dots)$, в которых опре-

* Пространства с фундаментальной группой ${}^lA_n$ и стационарными группами $\tilde{D}_{\frac{n+1}{2}}$ и $\tilde{C}_{\frac{n+1}{2}}$.

делено расстояние ω между точками $x(x^i)$ и $y(y^i)$ по формуле

$$\cos^2 \omega = p^{-1} \left\{ \left[\left(\sum_i \tilde{y}^i y^i \right)^{-1} \left(\sum_i \tilde{y}^i x^i \right) \right] \left[\left(\sum_i \tilde{x}^i x^i \right)^{-1} \left(\sum_i \tilde{x}^i y^i \right) \right] \right\} p, \quad (*)$$

где $x \rightarrow \bar{x}$ и $x \rightarrow \tilde{x}$ — переходы к сопряженному элементу в алгебрах $R(\alpha, \dots)$ и $R(A, \dots)$; p — элемент алгебры, при котором $\cos^2 \omega$ приводится к виду $a + b\alpha + cA + d\alpha A$. В случае S_n , $K_n(\alpha)$, $K_n(\alpha, \beta)$, $K_n(\alpha, \beta, \gamma)$ $\cos^2 \omega$ вещественен, $p = 1$; в случае $K_n(\alpha, \beta, A)$ и $K_n(\alpha, \beta, \gamma, A)$ $\cos^2 \omega$ приводится к виду $a + d\alpha A$, поэтому в первых случаях ω сводится к одному, во вторых случаях — к двум, а в остальных случаях — к четырем вещественным инвариантам (это наглядно видно на примере $K_n(i, j, I)$ и $K_n(i, j, I, J)$, допускающих модели в виде многообразий прямых $K_{2n+1}(i)$ и 3-мерных плоскостей S_{4n+3}). Заменяя в (*) произведения $\tilde{y}^i x^i$ на $\varepsilon_i y^i x^i$, где $\varepsilon_i = -1$ для l значений i и $+1$ для остальных i , мы определим неевклидовы пространства ${}^l S_n$ и ${}^l K_n(\alpha, \dots)$. Пространства ${}^{(l)} S_n$, ${}^{(l)} K_n(\alpha)$ и ${}^{(l)} K_n(\alpha, \beta)$, ${}^{(l)} K_n(\alpha, \beta, A)$ и ${}^{(l)} K_n(\alpha, \beta, A, B)$, ${}^{(l)} K_n(\alpha, \beta, \gamma)$, ${}^{(l)} K_n(\alpha, \beta, \gamma, A)$ определены в (7), (стр. 151, 622, 677, 683 и 684). В ${}^{(l)} K_n(\alpha, \dots)$ абсолют и движения определяются так же, как в ${}^l S_n$. Во многом аналогичны неевклидовым симплектические пространства $S p_n$ ((7), стр. 353) и ${}^{(l)} K p_n(\alpha, \beta)$ — пространства, отличающиеся от $K_n(\alpha, \beta)$ заменой в (*) произведений $\tilde{y}^i x^i$ на $(\varepsilon_i) \alpha^{-1} \tilde{y}^i \alpha x^i$.

Симметрии (инволюционные преобразования фундаментальных групп) неевклидовых пространств имеют вид:

1) $'x^i = \varepsilon_i x^i$ — отражение от $(l-1)$ -мерной плоскости (при $l=1$ точки, при $l=2$ прямой) и ее поляры; плоскость и ее поляры могут быть мнимо сопряженными.

2) $'x^{2i} = (\varepsilon_i) x^{2i+1}$, $'x^{2i+1} = \pm (\varepsilon_i) x^{2i}$ — в том случае, когда преобразование не является частным случаем (1) — отражение от пары плоскостей на абсолют; в ${}^{(l)} S_n$ конгруенция прямых, соединяющих точки таких плоскостей — паратактическая конгруенция.

3) $'x^{2i} = (\varepsilon_i) \bar{x}^{2i+1}$, $'x^{2i+1} = \pm (\varepsilon_i) \bar{x}^{2i}$ в ${}^{(l)} K_n(\alpha)$ — симметрия относительно паратактической или симплектической конгруенции, образующих модели, соответственно, ${}^{(l)} K_{\frac{n-1}{2}}(\alpha, \beta)$ и ${}^{(l)} K p_{\frac{n-1}{2}}(\alpha, \beta)$.

4) $'x^i = (\varepsilon_i) \bar{x}^i$ в ${}^{(l)} K_n(\alpha)$, $'x^i = (\varepsilon_i) \tilde{x}^i$ в ${}^{(l)} K_n(\alpha, \dots, A)$, $'x^i = (\varepsilon_i) \alpha^{-1} x^i \alpha$ в ${}^{(l)} K_n(\alpha, \beta)$, ${}^{(l)} K p_n(\alpha, \beta)$ и ${}^{(l)} K_n(\alpha, \beta, A, \dots)$, $'x^i = (\varepsilon_i) A^{-1} x^i A$ в ${}^{(l)} K_n(\alpha, \dots, A, B)$, $'x^i = (\varepsilon_i) (\alpha\beta)^{-1} \cdot (\alpha(\beta x^i))$ в ${}^{(l)} K_n(\alpha, \beta, \gamma)$ и ${}^{(l)} K_n(\alpha, \beta, \gamma, A, \dots)$ — отражения от нормальных n -цепей — геометрических мест точек, изометричных, соответственно, ${}^{(l)} S_n$, ${}^{(l)} K_n(\alpha, \dots)$, ${}^{(l)} K_n(\alpha)$, ${}^{(l)} K_n(\alpha, A, \dots)$, ${}^{(l)} K_n(\alpha, \dots, A)$, ${}^{(l)} K_n(\alpha, \beta)$ и ${}^{(l)} K_n(\alpha, \beta, A, \dots)$.

5) $'x^i = (\varepsilon_i) \alpha^{-1} \tilde{x}^i \alpha$ в ${}^{(l)} K_n(\alpha, \beta, A)$, $'x^i = (\varepsilon_i) \alpha^{-1} A^{-1} x^i A \alpha$ и $'x^i = \frac{1}{4} (\varepsilon_i) (-1 + \alpha A + \beta B + \alpha\beta AB) x^i (-1 + \alpha A + \beta B + \alpha\beta AB)$ при $\alpha^2 = A^2$, $\beta^2 = B^2$ в ${}^{(l)} K_n(\alpha, \beta, A, B)$, $'x^i = (\varepsilon_i) (\alpha\beta)^{-1} (\alpha(\beta(\tilde{x}^i)))$ в ${}^{(l)} K_n(\alpha, \beta, \gamma, A)$, $'x^i = (\varepsilon_i) (\alpha\beta)^{-1} (\alpha(\beta A^{-1} x^i A))$ в ${}^{(l)} K_n(\alpha, \beta, \gamma, A, B)$ — отражения от нормальных n -антицепей.

6) $'x^i = \frac{1}{2} (1 + \varepsilon_i) x^i + \frac{1}{2} (1 - \varepsilon_i) f(x^i)$, где $f(x^i)$ — отражение (4) или (5) — отражения от нормальных n -полуплоскостей.

Аналогично определяются симметрии проективных и симплектических пространств.

Геометрическая интерпретация симметрических пространств с простыми фундаментальными группами в виде многообразий образов симметрии в рассматриваемых пространствах выражается следующей таблицей, в строках которой указаны: группа, пространство представления, стационарные подгруппы симметрических пространств и соответствующие им симметрии в пространстве представления (среди стационарных подгрупп некомпактной группы на первом месте стоит максимальная компактная подгруппа):

$$\begin{aligned}
 A_n: & K_n(i) - A_m \times A_{n-m-1} \times D_1('x^i = \varepsilon_i x^i), \quad \frac{B_n}{2} \quad \text{или} \quad \frac{D_{n+1}}{2} \quad ('x^i = \bar{x}^i), \\
 C_{\frac{n+1}{2}}: & ('x^{2i} = \bar{x}^{2i+1}, 'x^{2i+1} = -\bar{x}^{2i}), \\
 {}^l A_n: & {}^l K_n(i) - A_l \times A_{n-l-1} \times D_1, \quad {}^h A_m \times {}^{l-h} A_{n-m-1} \times D_1 ('x^i = \varepsilon_i x^i), \quad {}^l B_{\frac{n}{2}} \quad \text{или} \\
 {}^l D_{\frac{n+1}{2}}: & ('x^i = \bar{x}^i), \quad \frac{l}{2} C_{\frac{n+1}{2}} ('x^{2i} = \varepsilon_i \bar{x}^{2i+1}, 'x^{2i+1} = -\varepsilon_i x^{2i}), \quad \text{при } l = \frac{n+1}{2} - A_{\frac{n-1}{2}}(i) \times \\
 & \times {}^1 D_1 ('x^{2i} = x^{2i+1}, 'x^{2i+1} = x^{2i}), \quad \tilde{D}_{\frac{n+1}{2}} ('x^{2i} = \bar{x}^{2i+1}, 'x^{2i+1} = -\bar{x}^{2i}), \quad \bar{C}_{\frac{n+1}{2}} ('x^{2i} = \\
 & = \bar{x}^{2i+1}, 'x^{2i+1} = \bar{x}^{2i}), \\
 \bar{A}_n: & K_n(e) \text{ и } P_n - B_{\frac{n}{2}} \text{ или } D_{\frac{n+1}{2}} (x^i = \bar{x}^i \text{ и } u_i = x^i), \quad \bar{A}_m \times \bar{A}_{n-m} \times {}^1 D_1 ('x^i = \\
 & = \varepsilon_i x^i), \quad A_{\frac{n-1}{2}}(i) \times D_1 ('x^{2i} = x^{2i+1}, 'x^{2i+1} = -x^{2i}), \quad {}^l B_{\frac{n}{2}} \text{ или } {}^l D_{\frac{n+1}{2}} ('x^i = \varepsilon_i \bar{x}^i \text{ и } \\
 & u_i = \varepsilon_i x^i), \quad \bar{C}_{\frac{n+1}{2}} ('x^{2i} = \bar{x}^{2i+1}, 'x^{2i+1} = -\bar{x}^{2i} \text{ и } u_{2i} = x^{2i+1}, u_{2i+1} = -x^{2i}). \\
 A_{2n+1}: & K_n(i, j, I) - A_{2m+1} \times A_{2n-2m-1} \times D_1 ('x^i = \varepsilon_i x^i, 'x^i = \frac{1}{2}(1 + \varepsilon_i) x^i + \\
 & + \frac{1}{2}(1 - \varepsilon_i) i^{-1} x^i i \text{ или при } n = 2m + 1 \quad 'x^i = i^{-1} x^i i), \quad A_{2m} \times A_{2n-2m} \times D_1 \\
 & ('x^i = \frac{1}{2}(1 + \varepsilon_i) x^i + \frac{1}{2}(1 - \varepsilon_i) i^{-1} x^i i \text{ или при } n = 2m \quad 'x^i = i^{-1} x^i i), \\
 D_{n+1}: & ('x^i = i^{-1} \tilde{x}^i i), \quad C_{n+1} ('x^i = \tilde{x}^i), \\
 \bar{A}_{2n+1}: & K_n(i, j, E) \text{ и } P_n(i, j) - C_{n+1} ('x^i = \tilde{x}^i \text{ и } u_i = \bar{x}^i), \quad \bar{A}_{2m+1} \times \bar{A}_{2n-2m-1} \times \\
 & \times {}^1 D_1 ('x^i = \varepsilon_i x^i), \quad A_n(i) \times D_1 ('x^i = i^{-1} x^i i), \quad \tilde{D}_{n+1} ('x^i = i^{-1} \tilde{x}^i i \text{ и } u_i = i^{-1} \bar{x}^i i), \\
 {}^l C_{n+1}: & ('x^i = \varepsilon_i \tilde{x}^i \text{ и } u_i = \varepsilon_i \bar{x}^i) *. \\
 B_n: & S_{2n} - B_m \times D_{n-m} ('x^i = \varepsilon_i x^i), \\
 {}^l B_n: & {}^l S_{2n} - B_{\frac{l-1}{2}} \times D_{\frac{n-l-1}{2}} \text{ или } B_{\frac{n-l-1}{2}} \times D_{\frac{l}{2}}, \quad {}^h B_m \times {}^{l-h} D_{n-m} ('x^i = \varepsilon_i x^i), \\
 C_n: & K_{n-1}(i, j) - C_m \times C_{n-m} ('x^i = \varepsilon_i x^i), \quad A_{n-1} \times D_1 ('x^i = i^{-1} x^i i), \\
 {}^l C_n: & {}^l K_{n-1}(i, j) - C_l \times C_{n-l}, \quad {}^h C_m \times {}^{l-h} C_{n-m} ('x^i = \varepsilon_i x^i), \quad {}^l A_{n-1} \times D_1 ('x^i = i^{-1} x^i i) \\
 \text{и при } n = 2l \quad C_{\frac{n}{2}}(i) & ('x^{2i} = x^{2i+1}, 'x^{2i+1} = x^{2i}), \quad \bar{A}_{n-1} \times {}^1 D_1 ('x^{2i} = i^{-1} x^{2i+1} i, 'x^{2i+1} = \\
 & = i^{-1} x^{2i} i), \\
 \bar{C}_n: & K_{n-1}(i, e) \text{ и } Sp_{2n-1} - A_{n-1} \times D_1 ('x^i = i^{-1} x^i i \text{ и } 'x^{2i} = x^{2i+1}, 'x^{2i+1} = -x^{2i}), \\
 \bar{C}_m \times \bar{C}_{n-m} & ('x^i = \varepsilon_i x^i \text{ и } 'x^{2i} = \varepsilon_i x^{2i}, 'x^{2i+1} = \varepsilon_i x^{2i+1}), \quad C_{\frac{n}{2}}(i) ('x^{2i} = x^{2i+1}, 'x^{2i+1} = \\
 & = -x^{2i} \text{ и } 'x^{4i} = x^{4i+2}, 'x^{4i+1} = x^{4i+3}, 'x^{4i+2} = -x^{4i}, 'x^{4i+3} = -x^{4i+1}), \quad {}^l A_{n-1} \times D_1 ('x^i = \varepsilon_i i^{-1} x^i i \\
 \text{и } 'x^{2i} & = \varepsilon_i x^{2i+1}, 'x^{2i+1} = -\varepsilon_i x^{2i}), \quad \bar{A}_{n-1} \times {}^1 D_1 ('x^i = e x^i e \text{ и } 'x^{2i} = x^{2i+1}, 'x^{2i+1} = x^{2i}), \\
 D_n: & S_{2n-1} - D_m \times D_{n-m}, \quad B_m \times B_{n-m-1} ('x^i = \varepsilon_i x^i), \quad A_{n-1} \times D_1 ('x^{2i} = x^{2i+1}, 'x^{2i+1} = -x^{2i}).
 \end{aligned}$$

* Аналогично строятся интерпретации $\bar{A}_{2n+1}: K_n(i, e, E) \text{ и } P_n(i, e),$
 ${}^l A_{2n+1}: {}^l K_n(i, j, I) \text{ и } {}^{n+1} A_{2n+1}: K_n(i, e, I).$

$${}^l D_n: {}^l S_{2n-1} - D_l \times D_{n-\frac{l}{2}} \quad \text{или} \quad B_{\frac{l-1}{2}} \times B_{n-\frac{l+1}{2}}, \quad {}^k D_m \times {}^{l-k} D_{n-m}, \quad {}^k B_m \times \\ \times {}^{l-k} B_{n-m-1} \quad ({}'x^i = \varepsilon_i x^i), \quad \frac{l}{2} A_{n-1} \times D_1 \quad ({}'x^{2i} = x^{2i+1}, \quad {}'x^{2i+1} = -x^{2i}) \quad \text{и при } l = n \\ B_{\frac{n-1}{2}}(i) \quad \text{или} \quad D_{\frac{n}{2}}(i) \quad ({}'x^{4i} = x^{4i+2}, \quad {}'x^{4i+1} = x^{4i+3}, \quad {}'x^{4i+2} = -x^{4i}, \quad {}'x^{4i+3} = -x^{4i+1}), \\ \bar{A}_{n-1} \times {}^1 D_1 \quad ({}'x^{2i} = x^{2i+1}, \quad {}'x^{2i+1} = x^{2i}).$$

$$D_{2n}: K_{n-1}(i, j, I, J) - D_{2m} \times D_{2n-2m} \quad ({}'x^i = \varepsilon_i x^i), \quad D_{2m+1} \times D_{2n-2m-1} \quad ({}'x^i = \\ = (\varepsilon_i) i^{-1} I^{-1} x^i i), \quad B_{2m} \times B_{2n-2m} \quad ({}'x^i = \frac{1}{4}(\varepsilon_i) (-1 + iI + jJ + kK) x^i (-1 + iI + jJ - kK), \\ {}'x^i = \frac{1}{2}(1 + \varepsilon_i) x^i + \frac{1}{8}(1 - \varepsilon_i) (-1 + iI + jJ + kK) x^i (-1 + iI + jJ + kK), \quad A_{2n-1} \times \\ \times D_1 \quad ({}'x^i = i^{-1} x^i i)^*.$$

$$\tilde{D}_n: Kp_{n-1}(i, j) - A_{n-1} \times D_1 \quad ({}'x^i = i^{-1} x^i i), \quad \tilde{D}_m \times \tilde{D}_{n-m} \quad ({}'x^i = \varepsilon_i x^i), \quad B_{\frac{n-1}{2}}(i) \quad \text{или} \\ D_{\frac{n}{2}}(i) \quad ({}'x^{2i} = x^{2i+1}, \quad {}'x^{2i+1} = x^{2i}), \quad {}^l A_{n-1} \times D_1 \quad ({}'x^i = \varepsilon_i i^{-1} x^i i), \quad \tilde{A}_{n-1} \times {}^1 D_1 \quad ({}'x^{2i} = \\ = i^{-1} x^{2i+1} i, \quad {}'x^{2i+1} = i^{-1} x^{2i} i)^{**}.$$

$$G_2: K_1(i, j, l) - A_1 \times A_1 \quad ({}'x^i = \varepsilon_i x^i)^{***}.$$

$$F_4: K_2(i, j, l) - B_4 \quad ({}'x^i = \varepsilon_i x^i), \quad C_3 \times A_1 \quad ({}'x^i = k^{-1}(i(jx^i)))^{****}.$$

$$E_5: K_2(i, j, l, I) - D_5 \times D_1 \quad ({}'x^i = \varepsilon_i x^i), \quad F_4 \quad ({}'x^i = \tilde{x}^i), \quad A_5 \times A_1 \quad ({}'x^i = k^{-1}(i(jx^i))) \\ C_4 \quad ({}'x^i = k^{-1}(i(j\tilde{x}^i))).$$

$$\tilde{E}_6: K_2(i, j, l, E) \text{ и } P_2(i, j, l) - F_4 \quad ({}'x^i = \tilde{x}^i \text{ и } u_i = \tilde{x}^i), \quad {}^1 D_5 \times {}^1 D_1 \quad ({}'x^i = \varepsilon_i x^i), \quad {}^1 F_4 \quad ({}'x^i = \\ = \varepsilon_i \tilde{x}^i \text{ и } u_i = \varepsilon_i \tilde{x}^i), \quad \tilde{A}_5 \times A_1 \quad ({}'x^i = k^{-1}(i(jx^i))), \quad {}^1 C_4 \quad ({}'x^i = k^{-1}(i(j\tilde{x}^i)) \text{ и } u_i = k^{-1} \times \\ \times (i(j\tilde{x}^i)))^{*****}.$$

$$E_7: K_2(i, j, l, I, J) - D_6 \times A_1 \quad ({}'x^i = \varepsilon_i x^i \text{ или } {}'x^i = k^{-1}(i(jx^i))), \quad E_6 \times D_1 \quad ({}'x^i = \\ = I^{-1} x^i I), \quad A_7 \quad ({}'x^i = k^{-1}(i(jI^{-1} x^i I)))^{*****}.$$

$$E_8: K_2(i, j, l, I, J, L) - D_8 \quad ({}'x^i = \varepsilon_i x^i), \quad A_7 \times A_1 \quad ({}'x^i = k^{-1}(i(jx^i)))^{*****}.$$

Коломенский
педагогический институт

Поступило
12 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Berger, C. R., 240, 2370 (1955). ² М. Berger, C. R., 241, 1696 (1955).
³ Е. Cartan, Ann. Sci. Ec. Norm. Sup., (3), 44, 345 (1927). ⁴ А. С. Феденко,
ДАН, 108, № 6, 1026 (1956). ⁵ Б. А. Розенфельд, Приложение к книге
Э. Картан, Геометрия групп Ли и симметрические пространства, М., 1949, стр. 331.
⁶ Б. А. Розенфельд, ДАН, 106, № 4, 600 (1956). ⁷ Б. А. Розенфельд,
Неевклидовы геометрии, М., 1955.

* Аналогично строятся интерпретации $\tilde{D}_{2n}: K_{n-1}(i, j, I, E); {}^{2l}D_{2n}: {}^l K_{n-1}(i, j, I, J)$
и ${}^{2n}D_{2n}: K_{n-1}(i, e, I, E)$.

** Аналогично строятся интерпретации $({}^l)D_n: ({}^l)Kp_{n-1}(i, e)$.

*** Аналогично строится интерпретация ${}^1G_2: {}^1K_1(i, j, l)$.

**** Аналогично строятся интерпретации ${}^1F_4: {}^1K_2(i, j, l)$ и $\bar{F}_4: K_2(i, j, e)$.

***** Аналогично строятся интерпретации ${}^1E_6: {}^1K_2(i, j, l, I); \tilde{E}_6: K_2(i, j, e, I)$ и
 $\bar{E}_6: K_2(i, j, e, E)$ и $P_2(i, j, e)$.

***** Аналогично строятся интерпретации ${}^1E_7: {}^1K_2(i, j, l, I, J); \tilde{E}_7: K_2(i, j, e, I, J);$
 $\bar{E}_7: K_2(i, j, l, I, E); \tilde{\bar{E}}_7: K_2(i, j, e, I, E)$.

***** Аналогично строятся интерпретации ${}^1E_8: {}^1K_2(i, j, l, I, J, L); \bar{E}_8: K_2(i, j, e, I, J, L)$.

Благовест СЕНДОВ

ОБ ОДНОМ КЛАССЕ РЕГУЛЯРНО-МОНОТОННЫХ ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком С. Н. Бернштейном 1 VI 1956)

С. Н. Бернштейн^(1,2) разработал теорию регулярно-монотонных функций — таких бесконечно дифференцируемых в данном промежутке (a, b) функций $f(x)$, все производные которых сохраняют постоянный знак (зависящий вообще от порядка производной), т. е. удовлетворяющих условиям

$$\varepsilon_n f^{(n)}(x) \geq 0 \quad (a < x < b, n = 0, 1, 2, \dots),$$

где $\varepsilon_n = \pm 1$.

Мы рассмотрим класс K_ε функций, регулярно монотонных, ограниченных в конечном промежутке, для которых выполняется условие периодичности

$$\varepsilon_{n+q} = \varepsilon_n \quad (q > 0, n = 0, 1, 2, \dots).$$

В дальнейшем через q будем обозначать наименьший период последовательности $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$. Кроме того, без ограничения общности можем предполагать, что $\varepsilon_0 = 1$, $a = 0$, $b = 1$, и будем писать для краткости

$$\frac{|\varepsilon_n - \varepsilon_{n+1}|}{2} = x_n.$$

Нетрудно видеть, что если $f(x) \in K_\varepsilon$, то

$$\lim_{x \rightarrow x_n} \varepsilon_n f^{(n)}(x) < \infty \quad (n = 0, 1, 2, \dots),$$

а при $q \geq 3$ имеем сверх того

$$\lim_{x \rightarrow 1-x_n} \varepsilon_n f^{(n)}(x) < \infty.$$

Это позволяет нам предполагать, без ограничения общности при $q \geq 3$, что функции из K_ε существуют в собственном смысле и имеют производные всех порядков на замкнутом отрезке $[0, 1]$.

На основании интерполяционной формулы Абеля — Гончарова получаем для функций $f(x)$ из K_ε

$$f(x) = \sum_{v=0}^n \alpha_v P_v(x) + R_n(x), \quad (1)$$

где

$$\alpha_v = \lim_{x \rightarrow x_v} \varepsilon_v f^{(v)}(x), \quad P_v(x) = \int_{x_0}^x \tau_0 dt_1 \int_{x_1}^{t_1} \tau_1 dt_2 \dots \int_{x_{v-1}}^{t_{v-1}} \tau_{v-1} dt_v,$$

$$R_n(x) = \int_{x_0}^x \tau_0 dt_1 \int_{x_1}^{t_1} \tau_1 dt_2 \dots \int_{x_n}^{t_n} \tau_n \varepsilon_{n+1} f^{(n+1)}(t) dt, \quad \tau_k = \varepsilon_k \varepsilon_{k+1}.$$

Принимая во внимание, что $\int_{x_n}^x \tau_n \varphi(t) dt \geq 0$, если интегрируемая функция $\varphi(t)$ неотрицательна на отрезке $[0, 1]$, заключаем без затруднений, что $\dot{P}_n(x)$ и $R_n(x)$ входят в K_ε .

Дальнейшее будет основываться на следующих трех леммах.

Лемма 1. Если $f(x)$ принадлежит K_ε , то функция

$$g(x) = \int_{x^0}^x \tau_0 dt_1 \int_{x_1}^{t_1} \tau_1 dt_2 \dots \int_{x_{q-1}}^{t_{q-1}} \tau_{q-1} f(t) dt$$

тоже принадлежит K_ε .

Лемма 2. Если $f(x) \in K_\varepsilon$ и

$$\lim_{x \rightarrow x_n} f^{(n)}(x) = 0 \quad (n = 0, 1, 2, \dots), \quad (2)$$

то и функция

$$h(x) = f(x) - g(x) = f(x) - \int_{x^0}^x \tau_0 dt_1 \int_{x_1}^{t_1} \tau_1 dt_2 \dots \int_{x_{q-1}}^{t_{q-1}} \tau_{q-1} f(t) dt$$

принадлежит K_ε .

На основании леммы 1 достаточно показать, что функция $\psi(x) = f^{(q)}(x) - f(x)$ принадлежит K_ε . При $q = 1$ и $q = 2$ проверка выполняется непосредственно. Пусть $q \geq 3$. Тогда

$$\begin{aligned} |f^{(k)}(1 - x_k)| &= |f^{(k)}(1 - x_k) - f^{(k)}(x_k)| = \\ &= |1 - 2x_k| |f^{(k+1)}(\eta)| \leq |f^{(k+1)}(1 - x_{k+1})| \end{aligned}$$

или

$$\varepsilon_k f^{(k)}(1 - x_k) \leq \varepsilon_{k+1} f^{(k+1)}(1 - x_{k+1}) \quad (k = 0, 1, 2, \dots). \quad (3)$$

Обозначим через k любое натуральное число, а через p — натуральное число, подчиненное условиям $x_{k+p} = 0$, $x_{k+p+1} = 0$. Такое число существует, поскольку $q \geq 3$. В таком случае $\varepsilon_{k+p} = \varepsilon_{k+p+1} = -\varepsilon_{k+p+2}$. Далее неотрицательные и неубывающие функции $\varepsilon_{k+p+q} f^{(k+p+q)}(x)$ и $\varepsilon_{k+p} f^{(k+p)}(x)$ вогнуты и, следовательно,

$$\begin{aligned} \varepsilon_{k+p+q} f^{(k+p+q)}(x) &\geq \varepsilon_{k+p+q} x f^{(k+p+q)}(1), \\ \varepsilon_{k+p} f^{(k+p)}(x) &\leq \varepsilon_{k+p} x f^{(k+p+1)}(0). \end{aligned} \quad (4)$$

С другой стороны,

$$\begin{aligned} \varepsilon_k \psi^{(k)}(x) &= \varepsilon_k \int_{x_k}^x dt_1 \int_{x_{k+1}}^{t_1} dt_2 \dots \int_{x_{k+p-1}}^{t_{p-1}} [f^{(k+p+q)}(t) - f^{(k+p)}(t)] dt = \\ &= \int_{x_k}^x \tau_k dt_1 \int_{x_{k+1}}^{t_1} \tau_{k+1} dt_2 \dots \int_{x_{k+p-1}}^{t_{p-1}} \tau_{k+p-1} \varepsilon_{k+p} [f^{(k+p+q)}(t) - f^{(k+p)}(t)] dt \end{aligned}$$

и, следовательно, из (3) и (4) вытекает $\varepsilon_k \psi^{(k)}(x) \geq 0$, чем и заканчивается доказательство леммы 2.

Найдем неразложимые элементы (относительно терминологии см. (4)) $f(x)$ множества K_ε . Пусть сначала $\lim_{x \rightarrow x_n} f^{(n)}(x) \neq 0$ при некотором n . В таком случае разлагаем функцию $f(x)$ при помощи (1) на слагаемые из K_ε . Таким образом, если функция $f(x)$ неразложима, то $f(x) = CP_v(x)$, где через C обозначена положительная постоянная.

Переходим к случаю, когда $f(x)$ удовлетворяет условию (2). В таком случае разлагаем $f(x)$ на основании леммы 2 следующим образом на слагаемые из K_ε :

$$g(x) = \int_{x_0}^x \tau_0 dt_1 \int_{x_1}^{t_1} \tau_1 dt_2 \dots \int_{x_{q-1}}^{t_{q-1}} \tau_{q-1} f(t) dt.$$

Пусть функция $f(x)$ неразложима в K_ε . В таком случае

$$\lambda f(x) = \int_{x_0}^x \tau_0 dt_1 \int_{x_1}^{t_1} \tau_1 dt_2 \dots \int_{x_{q-1}}^{t_{q-1}} \tau_{q-1} f(t) dt, \quad (5)$$

где λ — некоторая постоянная, удовлетворяющая неравенствам $0 < \lambda \leq 1$. Полагая $1/\lambda = \alpha^q$ и дифференцируя q раз равенство (5), получим:

$$f^{(q)}(x) = \alpha^q f(x) \quad (\alpha \geq 1). \quad (6)$$

Лемма 3. Существует не больше одного значения постоянной α , при котором существуют решения уравнения (6), удовлетворяющие условию (2), принадлежащие K_ε . Неразложимые среди них (если таковые имеются) различаются между собой лишь на постоянный множитель.

Доказательства мы приводить не будем. Напомним только, что тождественно исчезающие функции не считаются неразложимыми.

Обозначим через $R_\varepsilon(x)$ неразложимую функцию, удовлетворяющую (6) и (2) и принадлежащую K_ε , если таковая существует. Если таковой нет, положим $R_\varepsilon(x) \equiv 0$. Таким образом, неразложимые элементы множества K_ε находятся среди функций $A_n P_n(x)$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) и $AR_\varepsilon(x)$, где через $A, A_0, A_1, A_2, \dots$ обозначены положительные постоянные.

Определим в множестве K_ε норму $P(t)$, полагая

$$P(f) = \lim_{x \rightarrow 1-x_0} f(x),$$

и счетную координатную систему, полагая

$$F_v(f) = f(r_v),$$

где через $r_1, r_2, r_3, \dots$ обозначена некоторая последовательность чисел, расположенных всюду плотно в интервале $(0, 1)$. Нетрудно видеть, что множество K_ε компактно относительно координатной системы $\{F_v(f)\}$ и нормы $P(f)$, а норма $P(f)$ полунепрерывна снизу. Таким образом, выполнены все условия, при которых применим метод Я. А. Тагамлицкого⁽³⁾, и мы приходим к следующему результату:

Теорема. Каждую функцию $f(x)$ из K_ε можно представить в виде

$$f(x) = \sum_{v=0}^{\infty} a_v P_v(x) + AR_\varepsilon(x), \quad (7)$$

где $a_v \geq 0$ ($v = 0, 1, 2, \dots$), $A \geq 0$.

(Обратное, т. е. что функции вида (7) принадлежат K_ε , тоже верно, но тривиально.)

Это предложение доказано С. Н. Бернштейном для абсолютно монотонных и циклически монотонных функций.

Заметим в заключение, что если функция $f(x)$ ограничена в интервале $(0, 1)$, бесконечно дифференцируема и удовлетворяет условиям

$$\sum_{v=0}^{\infty} |\lim_{x \rightarrow x_v} f^{(v)}(x)| P_v(1 - x_v) < \infty,$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_{x_0}^{1-x_0} \tau_0 dt_1 \int_{x_1}^{t_1} \tau_1 dt_2 \dots \int_{x_n}^{t_n} \tau_n |f^{(n+1)}(t)| dt < \infty,$$

то $f(x)$ можно разложить в абсолютно сходящийся ряд вида (7), коэффициенты которого могут и не быть неотрицательными. В таком случае функция $f(x)$ является разностью двух функций из K_ε .

Считаю своим приятным долгом принести благодарность проф. доктору Я. А. Тагамлицкому, под руководством которого выполнена эта работа.

Софийский государственный университет
София, Болгария

Поступило
1 VI 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Н. Бернштейн, Собр. соч., 1, 1952, стр. 35. ² С. Н. Бернштейн, Собр. соч., 2, 1954, стр. 100 и 106. ³ Я. А. Тагамлицкий, Годишник на Софийския университет, 48, кн. 1, ч. 1, 69 (1953/54).

САМОЦЕНТРИРОВАНИЕ И УРАВНОВЕШИВАНИЕ ЖЕСТКОГО РОТОРА, ВРАЩАЮЩЕГОСЯ В ДВУХ УПРУГИХ ОПОРАХ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 1 III 1956)

При больших угловых скоростях роторов современных гироскопических приборов, шпинделей веретен в прядильных и крутильных машинах, центрифуг и т. п., достигающих десятков тысяч оборотов в минуту, особое значение приобретает статическое и динамическое уравнивание вращающихся масс путем самоцентрирования в процессе работы.

Ранее было известно свойство самоцентрирования гибкого вала, вращающегося в жестких опорах, нашедшее широкое применение в технике и исчерпывающее научное обоснование (1). В настоящей работе показана возможность получения того же эффекта самоцентрирования другим путем, конструируя жесткий ротор в двух упругих опорах. Такое решение задачи целесообразнее, в частности, для гироскопических приборов и веретен.

При больших угловых скоростях ротора исключительное значение приобретает проблема уменьшения динамических составляющих реакций между вращающимся валом и опорой. В настоящей работе дается метод расчета и конструирования упругих опор, позволяющий свести к нулю динамические составляющие реакций опор на заданной угловой скорости при наличии статической и динамической неуравновешенности ротора.

Самоцентрирование неуравновешенного ротора в упругих опорах. Рассмотрим малые колебания жесткого ротора в двух независимых упругих опорах (рис. 1а). Случай, когда оба подшипника запрессованы в общей втулке (рис. 1б), будет рассмотрен отдельно в части, касающейся определения реакций опор.

Дифференциальные уравнения малых колебаний ротора с учетом гироскопического эффекта будут

$$M\ddot{y}_c = -c_1 y_1 - c_2 y_2, \quad M\ddot{z}_c = -c_1 z_1 - c_2 z_2, \quad (1)$$

$$A\omega\dot{\beta} - B\ddot{\gamma} = -c_2 l_2 z_2 - c_1 l_1 z_1, \quad A\omega\dot{\gamma} + B\ddot{\beta} = c_2 l_2 y_2 + c_1 l_1 y_1, \quad (2)$$

где M — масса колеблющихся частей (ротора и опор); $y_1, y_2, y_c, z_1, z_2, z_c$ — координаты центра нижней и верхней опор и центра инерции системы (ротора и опор); A — момент инерции ротора относительно его оси симметрии; B — момент инерции ротора вместе с опорами относительно цен-

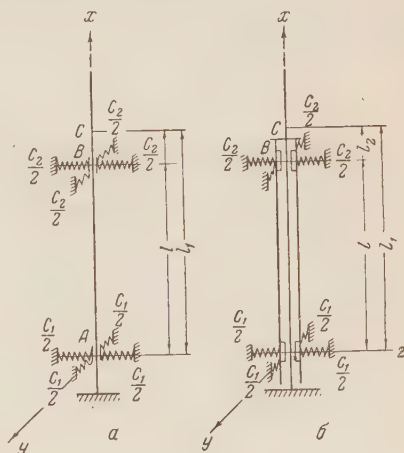


Рис. 1

тральной, горизонтальной оси; β — угол между проекцией оси ротора на плоскость xy и осью x ; γ — угол между осью ротора и ее проекцией на плоскость xy . Координаты y_c, z_c и углы β, γ выражаются через координаты y_1, z_1, y_2, z_2 следующим образом:

$$y_c = -y_1 \frac{l_2}{l} + y_2 \frac{l_1}{l}, \quad z_c = z_1 \frac{l_2}{l} + z_2 \frac{l_1}{l}; \quad (3)$$

$$\beta = \frac{y_2 - y_1}{l}, \quad \gamma = \frac{z_2 - z_1}{l}. \quad (4)$$

Решение этой системы однородных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами складывается из главных колебаний двух типов: первого типа

$$\begin{aligned} y_1 &= a_1 \sin(pt + \alpha), & y_2 &= a_2 \sin(pt + \alpha), \\ z_1 &= a_1 \cos(pt + \alpha), & z_2 &= a_2 \cos(pt + \alpha) \end{aligned} \quad (5)$$

и второго типа

$$\begin{aligned} y_1 &= a_1 \sin(pt + \alpha), & y_2 &= a_2 \sin(pt + \alpha), \\ z_1 &= -a_1 \cos(pt + \alpha), & z_2 &= -a_2 \cos(pt + \alpha). \end{aligned} \quad (6)$$

Первый тип главных колебаний соответствует «прямой» прецессии ротора, второй тип главных колебаний является «обратной» прецессией ротора. Частоты главных колебаний определяются из двух уравнений, отличающихся друг от друга знаком при гироскопическом члене:

$$(Bp^2 \pm A\omega p - c_2 l_2^2 - c_1 l_1^2)(c_1 + c_2 - Mp^2) + (c_1 l_1 + c_2 l_2)^2 = 0. \quad (7)$$

Эти два уравнения не имеют общих корней. Каждое уравнение имеет 2 отрицательных и 2 положительных корня.

Обозначая: e — смещение центра тяжести от оси вращения; δ — угол наклона главной центральной оси ротора к оси вращения; y, z — координаты точки геометрической оси ротора (оси вращения), лежащей на одной высоте с центром инерции, имеем:

$$y_c = y + e \cos \omega t, \quad z_c = z + e \sin \omega t. \quad (8)$$

Аналогично для углов, составленных, соответственно, главной центральной осью ротора и его геометрической осью, находим

$$\beta = \beta_1 + \delta \cos(\omega t - \varepsilon), \quad \gamma = \gamma_1 + \delta \sin(\omega t - \varepsilon), \quad (9)$$

где $(\omega t - \varepsilon)$ — угол между плоскостью, в которой лежит угол δ , и плоскостью xy . Подставляя значения y_c, z_c, β, γ , соответствующие (8) и (9), в уравнения (1), (2), находим дифференциальные уравнения малых колебаний ротора, вызванных его статической и динамической неуравновешенностью:

$$\begin{aligned} M\ddot{y} + c_1 y_1 + c_2 y_2 &= Mew^2 \cos \omega t, & M\ddot{z} + c_1 z_1 + c_2 z_2 &= Mew^2 \sin \omega t, \\ A\omega\dot{\beta}_1 - \beta_1'' &= -c_2 l_2 z_2 - c_1 l_1 z_1 - (B - A)\omega^2 \delta \sin(\omega t - \varepsilon), \\ A\omega\dot{\gamma}_1 + B\beta_1'' &= c_2 l_2 y_2 + c_1 l_1 y_1 + (B - A)\omega^2 \delta \cos(\omega t - \varepsilon). \end{aligned} \quad (10)$$

Частное решение, определяющее вынужденные колебания ротора:

$$\begin{aligned} y_1 &= a_1 \cos \omega t + b_1 \sin \omega t, & y_2 &= a_2 \cos \omega t + b_2 \sin \omega t, \\ z_1 &= a_1 \sin \omega t - b_1 \cos \omega t, & z_2 &= a_2 \sin \omega t - b_2 \cos \omega t, \end{aligned} \quad (11)$$

где a_1, a_2 и b_1, b_2 легко вычисляются.

Из уравнения (11) следует, что вынужденным колебаниям ротора, вызванным его статической и динамической неуравновешенностью, соответствует «прямая» прецессия с угловой скоростью ω , равной собственной угловой скорости ротора.

Рассмотрим, каковы будут вынужденные колебания ротора, если увеличивать неограниченно его угловую скорость ω . Из выражений для коэффициентов a_i , b_i следует

$$\begin{aligned} \lim_{\omega \rightarrow \infty} a_1 &= l_1 \delta \cos \varepsilon - e, & \lim_{\omega \rightarrow \infty} a_2 &= l_2 \delta \cos \varepsilon - e, \\ \lim_{\omega \rightarrow \infty} b_1 &= l_1 \delta \sin \varepsilon, & \lim_{\omega \rightarrow \infty} b_2 &= l_2 \delta \sin \varepsilon. \end{aligned} \quad (12)$$

Пользуясь этими предельными значениями постоянных, можно из уравнений (11) найти предельные значения координат y_1 , z_1 , y_2 , z_2 , подставляя которые в уравнения (8) и (9), найдем предельные значения координат центра инерции ротора и углов отклонения главной оси инерции от геометрической оси ротора: y_c , z_c , β и $\gamma \rightarrow 0$ при $\omega \rightarrow \infty$. Отсюда следует, что при неограниченном возрастании угловой скорости ротора статическая и динамическая неуровновешенности ротора стремятся к нулю; ротор с 5 степенями свободы обладает свойством самоцентрирования.

Реакции между ротором и опорами. Составим дифференциальные уравнения движения нижней и верхней опор (рис. 1а). Если мы отбросим ротор и заменим его действие на опоры искомыми реакциями, то их значения определяются уравнениями

$$\begin{aligned} R_{y1} &= (c_1 - m_1 \omega^2) A_1 \cos(\omega t - \chi), & R_{z1} &= (c_1 - m_1 \omega^2) A_1 \sin(\omega t - \chi), \\ R_{y2} &= (c_2 - m_2 \omega^2) A_2 \cos(\omega t - \psi), & R_{z2} &= (c_2 - m_2 \omega^2) A_2 \sin(\omega t - \psi), \end{aligned} \quad (13)$$

где

$$A_i = \sqrt{a_i^2 + b_i^2}, \quad \operatorname{tg} \chi = \frac{b_1}{a_1}, \quad \operatorname{tg} \psi = \frac{b_2}{a_2}. \quad (14)$$

Из этих равенств вытекает, что если между массами подшипников, жесткостью пружин и угловой скоростью будет существовать зависимость $m_1 = c_1 : \omega^2$; $m_2 = c_2 : \omega^2$, то радиальные реакции между ротором и опорой будут равны нулю и при наличии статической и динамической неуровновешенности.

Эти условия, при которых динамические составляющие реакций между ротором и опорами обращаются в нуль, остаются неизменными и с учетом упругости ротора. Найденное условие физически равносильно резонансным колебаниям изолированной опоры, и поэтому значение имеет только угловая скорость ротора, но не его упругие свойства.

В случае, когда обе опоры запрессованы в общей втулке (рис. 1б), условия обращения в нуль реакций опор при наличии статической и динамической неуровновешенности ротора будут

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{l_2}{l_1}, \quad M = \frac{c_1 + c_2}{\omega^2}, \quad I_z = \frac{(c_1 + c_2) l_1 l_2}{\omega^2}. \quad (15)$$

В этих формулах l_1 , l_2 — расстояния от центра инерции втулки соответственно до нижней и верхней опоры; M — масса втулки вместе с опорами; I_z — момент инерции втулки относительно горизонтальной оси, проведенной через центр инерции втулки.

Автор приносит глубокую благодарность проф. А. И. Лурье и Ю. В. Долголенко, сделавшим ряд ценных замечаний.

Ленинградское высшее инженерное морское училище
им. адмирала С. О. Макарова

Поступило
24 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. Л. Николaи, Теория гироскопов, 1948.

Ю. М. АДО и П. А. ЧЕРЕНКОВ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ В СПЕКТРЕ НЕКОГЕРЕНТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ, ДВИЖУЩИХСЯ В СИНХРОТРОНЕ

(Представлено академиком Д. В. Скобелевым 21 III 1956)

Согласно классической теории, при движении электронов в магнитном поле имеет место излучение электромагнитных колебаний с частотами, кратными частоте обращения электронов по их круговой траектории (¹⁻³).

Интенсивность излучения I_n , приходящаяся на n -ю гармонику, определяется выражением

$$I_n = \frac{2\omega_0 e^2 n^{1/3}}{R V \pi} \left[-\Phi'(y) - \frac{y}{2} \int_y^\infty \Phi(y) dy \right], \quad (1)$$

где e , E_0 , E и ω_0 — соответственно, заряд, энергия покоя, полная энергия и круговая частота электрона, движущегося по траектории радиуса R ; $\Phi(y)$ — функция Эйри*; $\Phi'(y)$ — ее производная; $y = n^{2/3}(E_0/E)^2$.

Излучение резко направлено и практически сосредоточено внутри конуса, ось которого совпадает с направлением мгновенной скорости электрона, а угол при вершине α равен

$$\alpha = \frac{2}{n^{1/3}}. \quad (2)$$

Максимум излучения приходится на гармонику $n_{\max}$, удовлетворяющую соотношению

$$n_{\max} = \frac{2}{3} \left(\frac{E}{E_0} \right)^3, \quad (3)$$

и у электронных ускорителей с радиусом орбиты порядка 100 см лежит в видимой области спектра при энергиях электронов $E \approx 100$ Мэв. С возрастанием энергии максимум, как это следует из (3), перемещается в сторону более коротких длин волн.

Излучение электронов, движущихся в магнитном поле, экспериментально исследовалось в ряде работ (⁴⁻⁶). Однако оптические характеристики этого излучения измерялись для интегрального излучения электронов за весь цикл ускорения.

В настоящей работе измерено относительное распределение энергии излучения моноэнергетических электронов с энергиями 150; 225; 250 Мэв в области спектра от 4000 до 6100 Å**.

Ускорение электронов производилось на синхротроне Физического института им. П. Н. Лебедева АН СССР с максимальной энергией 250 Мэв. Схема эксперимента приведена на рис. 1. Излучение электронов выводилось из камеры синхротрона через косой патрубок с плексигласовым окном, расположенный по касательной к орбите.

* Функции Эйри табулированы (⁷).

** Для ультрафиолетовой области спектра аналогичные опыты с другой методикой выполнены в работах (^{4,5}).

Спектральный анализ излучения производился призмным монохроматором типа УМ-2, входная щель которого ориентировалась перпендикулярно к плоскости орбиты, а середина ее находилась в этой плоскости. Перед выходной щелью монохроматора укреплялся фотоумножитель ФЭУ-19,

экранированный свинцовыми блоками толщиной 12 см, для защиты от фона, создаваемого γ -излучением.

Сигнал с выхода фотоумножителя подавался на усилитель постоянного тока с отрицательной обратной связью $У_1$, в котором импульсы напряжения преобразовывались в импульсы тока. Далее сигнал поступал на шлейфовый осциллограф ШО, где записывался на фотопленку вибратором, собственная частота которого 5000 гц. Одновременно со световым импульсом на шлейфовом осциллографе записывались сигналы импульсной ионизационной камеры И.

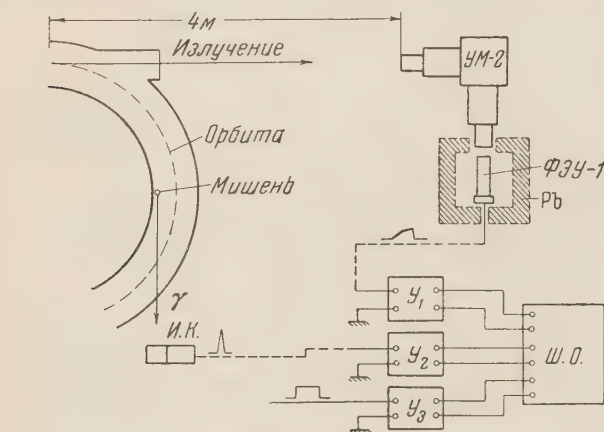


Рис. 1. Схема установки И. К. — импульсная ионизационная камера; $У_1$ — усилитель канала светового сигнала; $У_2$ — усилитель импульса ионизационной камеры; $У_3$ — усилитель огибающей импульса ускоряющего напряжения; Ш. О. — шлейфовый осциллограф

К., пропорциональные интенсивности тормозного излучения, а следовательно, пропорциональные числу ускоряемых электронов в каждом цикле. Данные этих записей позволяли нормировать осциллограммы к одному и тому же числу электронов.

Кроме того, записывались также импульсы огибающей высокочастотного ускоряющего напряжения. Запись сигналов велась на скорости 0,5 м/сек. Одна из таких осциллограмм приведена на рис. 2.

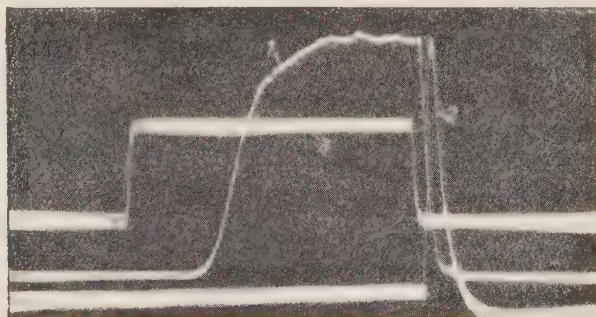


Рис. 2. Осциллограммы импульсов: 1 — световой импульс, 2 — импульс ионизационной камеры, 3 — импульс огибающей в. ч. ускоряющего напряжения

Для каждой выбранной длины волны записывалось 8—10 циклов. Поворот призмы монохроматора производился специальным дистанционным передаточным механизмом, что позволяло снимать спектры в течение 5—6 мин.

Система монохроматор — фотоумножитель градуировалась по стандартной температурной лампе с вольфрамовой нитью, имеющей яркостную тем-

пературу 2198°. Полученная спектральная чувствительность установки позволила снять спектры в диапазоне от 4000 до 6100 Å.

Обработка фотографий осциллограмм заключалась в измерении величины световых импульсов в момент выключения ускоряющего напряжения и приведения результатов к одной интенсивности. Энергия, которую электрон приобретает к этому времени, определялась из дополнительно проведенных магнитных измерений.

На рис. 3 сплошными линиями представлены графики распределения энергии в спектре излучения в относительных единицах для электронов с энергиями 150; 225 и 250 Мэв, вычисленные по формуле (1) с пересчетом интенсивностей на 1 Å. Экспериментально полученные значения отмечены точками с указанием ошибок измерений, учитывающим как ошибки при обработке осциллограмм, так и ошибки в определении спектральной чувствительности установки.

При обработке экспериментальных данных следовало бы учитывать изменение угла α с изменением n , как это вытекает из формулы (2). Однако можно показать, что при наблюдении излучения

электронов в синхротроне угол раствора конуса (несколько больший за счет бетатронных колебаний), в котором сосредоточено излучение, будет меняться при переходе от $\lambda_1 = 4000$ Å до $\lambda_2 = 6100$ Å всего на 2%, что не вносит существенной ошибки.

Как видно из рис. 3, полученные экспериментальные распределения интенсивности в спектре излучения электронов при фиксированных значениях их энергии в пределах ошибок опыта подтверждают выводы теории. Наблюдающееся (хотя и не выходящее за пределы ошибок измерения) систематическое отклонение экспериментальных точек в области коротких длин волн объясняется, повидимому, меньшей точностью градуировки спектральной чувствительности установки в этой области.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Поступило
16 III 1956

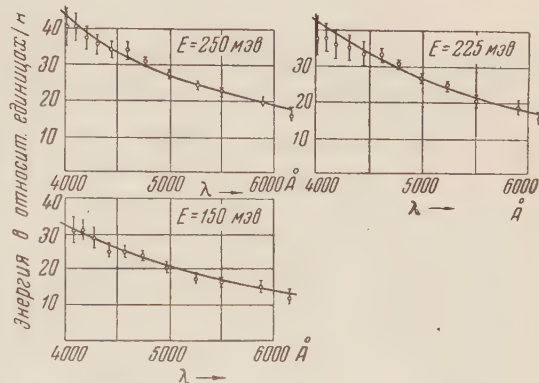


Рис. 3. Распределение энергии в спектре излучения: точки — данные эксперимента; сплошная кривая — теоретическая

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Иваненко, А. Соколов, ДАН, 59, 1551 (1948). ² Л. А. Арцимович, И. Я. Померанчук, ЖЭТФ, 16, 379 (1946). ³ I. Schwinger, Phys. Rev., 75, 1912 (1949). ⁴ P. L. Hartman, D. H. Tomboulia, Phys. Rev., 91, 1577 (1953). ⁵ P. L. Hartman, D. H. Tomboulia, 87, 233 (1952). ⁶ F. R. Elder et al., Phys. Rev., 74, 52 (1948). ⁷ В. А. Фок, Таблицы функций Эйри, 1946.

И. П. БАЗАРОВ

УРАВНЕНИЯ С ВАРИАЦИОННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ И ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ СИСТЕМ СО СЛОЖНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 17 IV 1956)

Нахождение равновесных функций распределения $F_s(x_1, x_2, \dots, x_s)$ ($s = 1, 2, \dots$) для различных систем значительно облегчается, если ввести некоторый производящий функционал ⁽¹⁾.

Пусть имеем систему из M сортов с числом N_a частиц a -го сорта. Если эта система находится во внешнем поле $\varphi(\mathbf{r})$, то распределение Гиббса будет

$$D = \frac{1}{Q} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left(U + \sum_{\substack{1 \leq a \leq M \\ 1 \leq i \leq N_a}} \varphi_a(\mathbf{r}_i) \right) \right\}, \quad (1)$$

где $U = \sum \Phi_{ab}(|\mathbf{r}_{a,i} - \mathbf{r}_{b,j}|)$ — потенциальная энергия взаимодействия частиц друг с другом; $\mathbf{r}_{a,i}$ определяет положение i -й молекулы a -го класса; суммирование ведется по всем парам молекул; Q — конфигурационный интеграл; взаимные потенциалы Φ_{ab} предполагаются симметричными функциями по отношению к a и b .

Свободная энергия такой системы

$$F = -\theta \ln Q = -\theta \ln \exp \int \left\{ -\frac{1}{\theta} \left(U + \sum_{a,i} \varphi_a(\mathbf{r}_i) \right) \right\} d\tau \quad (2)$$

представляет собой функционал внешнего поля $\varphi(\mathbf{r})$.

Функции распределения комплексов частиц $F_{a_1, \dots, a_s}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s)$, нормированные так, что $\frac{1}{V^s} F_{a_1, \dots, a_s}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s) d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_s$, определяет вероятность того, что s определенных молекул из классов $a_1, \dots, a_s$ имеют указанные координаты в объеме V , можно выразить через вариационные производные от функционала (2):

$$F_a(x|\varphi) = \frac{V}{N_a} \frac{\delta F}{\delta \varphi_a(x)}, \quad (3)$$

$$F_{ab}(x, y|\varphi) = \frac{N_b}{N_b - \delta_{ab}} F_a(x|\varphi) F_b(y|\varphi) - \frac{V}{N_b - \delta_{ab}} F_a(x|\varphi) \delta(x - y) - \frac{\theta V}{N_b - \delta_{ab}} \frac{\delta F_a(x|\varphi)}{\delta \varphi_b(y)}, \quad (4)$$

где $\delta_{ab} = 1$ при $a = b$; $\delta_{ab} = 0$ при $a \neq b$ и $\mathbf{r}_i$ обозначены через $x, y, \dots$. Полагая в (3) и (4) $\varphi = 0$, найдем функции распределения в отсутствие поля.

Из (4) видно, что бинарная функция распределения полностью выражается через унитарные функции распределения при помощи вариационной производной.

Исходя из распределения (1) и определения функций распределения, легко найти замкнутое уравнение для унитарной функции распределения с вариационной производной; так, в предельном случае $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, но $V/N = v$ и $N_a/N = n_a$ имеем:

$$\frac{\partial F_a(x|\varphi)}{\partial x^\alpha} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \varphi_a(x)}{\partial x^\alpha} F_a(x|\varphi) + \frac{1}{\theta} \sum_{1 \leq b \leq M} \int \frac{\partial \Phi_{ab}(|x-y|)}{\partial x^\alpha} \left\{ \frac{n_b}{v} F_a(x|\varphi) F_b(y|\varphi) - F_a(x|\varphi) \delta(x-y) - \theta \frac{\delta F_a(x|\varphi)}{\delta \varphi_b(y)} \right\} dy = 0 \quad (\alpha = 1, 2, 3) \quad (5)$$

или в вариационных производных от функционала $F(\varphi)$:

$$\frac{\partial}{\partial x^\alpha} \frac{\delta F}{\delta \varphi_a(x)} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \varphi_a(x)}{\partial x^\alpha} \frac{\delta F}{\delta \varphi_a(x)} + \frac{1}{\theta} \sum_{1 \leq b \leq M} \int \frac{\partial \Phi_{ab}(|x-y|)}{\partial x^\alpha} \left\{ \frac{\delta F}{\delta \varphi_a(x)} \frac{\delta F}{\delta \varphi_b(y)} - \frac{\delta F}{\delta \varphi_a(x)} \delta(x-y) - \theta \frac{\delta^2 F}{\delta \varphi_a(x) \delta \varphi_b(y)} \right\} dy = 0. \quad (6)$$

Уравнение (5) можно представить в виде

$$\frac{\partial F_a(x|\varphi)}{\partial x^\alpha} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \psi_a(x)}{\partial x^\alpha} F_a(x|\varphi) = 0, \quad (7)$$

где $\psi_a(x) = \varphi_a(x) + \sum_{1 \leq b \leq M} \int \Phi_{ab}(|x-y|) \left\{ \frac{n_b}{v} F_b(y|\varphi) - \delta(x-y) - \theta \frac{\delta}{\delta \varphi_b(y)} \right\} dy$.

Уравнение (7) для $F_a(x|\varphi)$ представляет собой по форме уравнение того же вида, как и в случае движения частиц идеального газа в заданном внешнем поле $\psi_a(x)$. Реальное взаимодействие между частицами выражается в том, что $\psi_a(x)$, не обычное, а операторное поле.

Если в уравнении (7) пренебречь операторным характером внешнего поля, то мы получим уравнение, которое определяет функцию распределения $F_a(x|\varphi)$ для системы с кулоновским взаимодействием. При разложении $F_a(x|\varphi)$ по степеням v мы получим для бинарной функции (4) значение, совпадающее с результатами Дебая (2).

Если в уравнении (6) произвести замену функционального аргумента $\varphi(x)$ на $u(x)$ по формуле

$$\varphi(x) = -\theta \ln(1 + v u(x)),$$

то оно (для $M = 1$) будет иметь вид

$$-\frac{\partial}{\partial x^\alpha} \frac{\delta F}{\delta u_x} + \frac{1}{\theta^2} \int \frac{\partial \Phi(|x-y|)}{\partial x^\alpha} (n + u_y) \left(\frac{\delta F}{\delta u_x} \frac{\delta F}{\delta u_y} - \theta \frac{\delta^2 F}{\delta u_x \delta u_y} \right) dy = 0 \quad (8)$$

(здесь для сокращения положено $u(x) = u_x$). Это уравнение при разложении функций распределения по степеням $1/v$ позволяет найти их для систем с короткодействующими силами взаимодействия.

Реальное взаимодействие между заряженными частицами состоит из кулоновских ($r > r_0$) и из короткодействующих сил с потенциалами, соответственно, $\Phi_0(r)$ и $\Phi_1(r)$. Однако, как отмечалось еще в (1), до сих пор оставалась открытой проблема построения разложений, при помощи которых можно было бы находить корреляционные функции распределения для систем с взаимодействием, включающим и кулоновские и короткодействующие силы, и которые бы давали возможность получать асимптотические формулы для любого приближения.

Здесь мы хотим изложить метод нахождения функций распределения с таким «сложным» характером взаимодействия:

$$\Phi(r) = \Phi_0(r) + \Phi_1(r). \quad (9)$$

Пусть полная энергия взаимодействия системы из N частиц при потенциале (9) равна

$$U = U_0 + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi_1(|x_i - x_j|),$$

где U_0 — часть энергии взаимодействия системы частиц, соответствующая потенциалу $\Phi_0(r)$.

Если, кроме того, наша система находится во внешнем поле $\varphi(x)$, то конфигурационный интеграл и свободная энергия системы равны

$$Q = \int \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} U - \frac{1}{\theta} \sum_{1 \leq i \leq N} \varphi(x_i) \right\} dx_1 \dots dx_N = \\ = \int \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} U_0 - \frac{1}{\theta} \sum_{1 \leq i \leq N} \varphi(x_i) \right\} \prod_{1 \leq i < j \leq N} (1 + f(x_i, x_j)) dx_1 \dots dx_N, \quad (10) \\ F = -\theta \ln Q,$$

где $f(x_i, x_j) = \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \Phi_1(|x_i - x_j|) \right\} - 1$. Как Q , так и F представляют собой функционалы внешнего поля $\varphi(x)$ и энергии взаимодействия $f(x_i, x_j)$.

Функции распределения $F_1(x | \varphi | f)$, $F_2(x, y | \varphi | f)$ и т. д. выражаются через вариационные производные от функционала $F(\varphi | f)$ по $\varphi(x)$ по формулам (3), (4). Однако, в отличие от прежних случаев, когда функции распределения определялись решением соответствующих уравнений с вариационной производной при помощи указываемых выше разложений, теперь эти функции можно находить иначе. Мы сейчас покажем, что функционал $F(\varphi | f)$ может быть выражен через корреляционные функции распределения системы при потенциале $\Phi_0(r)$, так что для нахождения вариационных производных от F по φ и, следовательно, функций $F_s(x_1, \dots, x_s | \varphi | f)$, дифференциальных уравнений для них составлять и решать не нужно, а надо знать лишь $F_s(x_1, \dots, x_s | \varphi)$ при потенциале $\Phi_0(r)$, об определении которых мы говорили выше.

С этой целью разложим функционал $F(\varphi | f)$ в ряд:

$$F(\varphi | f) = F_{f=0} + \int f(x, y) \left(\frac{\delta F}{\delta f_{xy}} \right)_{f=0} dx dy + \\ + \frac{1}{2} \int f(x, y) f(x', y') \left(\frac{\delta^2 F}{\delta f_{xy} \delta f_{x'y'}} \right)_{f=0} dx dy dx' dy' + \dots \quad (11)$$

и найдем выражения для вариационных производных $(\delta F / \delta f_{xy})_{f=0}$, $(\delta^2 F / \delta f_{xy} \delta f_{x'y'})_{f=0}$ и т. д.

Из (10) находим:

$$(1 + f_{xy}) \frac{\delta Q}{\delta f_{xy}} = \frac{\theta^2}{2} \left\{ \frac{\delta^2 Q}{\delta \varphi_x \delta \varphi_y} - \frac{\delta(x-y)}{\theta} \frac{\delta Q}{\delta \varphi_x} \right\}$$

или

$$(1 + f_{xy}) \frac{\delta F}{\delta f_{xy}} = \frac{\theta^2}{2} \left\{ \frac{\delta^2 F}{\delta \varphi_x \delta \varphi_y} - \frac{1}{\theta} \frac{\delta F}{\delta \varphi_x} \frac{\delta F}{\delta \varphi_y} + \frac{\delta(x-y)}{\theta} \frac{\delta F}{\delta \varphi_x} \right\} \quad (12)$$

и, учитывая (3), (4):

$$(1 + f_{xy}) \frac{\delta F}{\delta f_{xy}} = -n^2 \frac{\theta}{2} F_\alpha(x, y | \varphi | f).$$

Полагая здесь $f_{xy} = 0$, получим

$$\left(\frac{\delta F}{\delta f_{xy}} \right)_{f=0} = -n^2 \frac{\theta}{2} F_2(x, y | \varphi),$$

т. е. вариационная производная $(\delta F / \delta f_{xy})_0$ выражается через бинарную функцию распределения при потенциале $\Phi_0(r)$. Поэтому в первом приближении, согласно (11), свободная энергия системы при потенциале (9) равна

$$F(\varphi|f) = F_{f=0} - n^2 \frac{\theta}{2} \int f(x, y) F_2(x, y|\varphi) dx dy. \quad (13)$$

Пользуясь (12), можно найти $(\delta^2 F / \delta f_{xy} \delta f_{x'y'})_0$ и, следовательно, определить $F(\varphi|f)$ во втором приближении. Зная $F_2(x, y|\varphi)$, мы, функционально дифференцируя (13) по $\varphi(x)$, можем найти функции распределения $F_1(x|\varphi|f)$ и $F_2(x, y|\varphi|f)$ и т. д., а полагая потом $\varphi = 0$, найдем и $F_1(x|f)$, $F_2(x, y|f)$ и т. д. для нашей системы.

Считаю своим долгом выразить глубокую благодарность акад. Н. Н. Боголюбову, под руководством которого выполнялась эта работа.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, 1946. ² Г. Фалькенгаген, Электролиты, 1935.

А. БОРГАРДТ

ПСЕВДОСКАЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В НЕЛИНЕЙНОЙ МЕЗОДИНАМИКЕ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 12 IV 1956)

Построение нелинейной мезодинамики может быть выполнено строгим образом на основе лагранжиана первого порядка

$$\mathcal{L}^{(1)} = C \left(\psi^+ \left(\beta_\lambda \frac{\partial}{\partial x_\lambda} + k_0 \right) \psi + \frac{\Lambda}{2} \psi^+ \beta'_\mu \psi \cdot \psi^+ \beta''_\mu \psi \right), \quad (1)$$

где

$$\beta_\mu \beta_\nu \beta_\rho + \beta_\rho \beta_\nu \beta_\mu - \delta_{\mu\nu} \beta_\rho - \delta_{\rho\nu} \beta_\mu = 0; \quad (2)$$

$\Lambda = \Lambda(k_0)$ — константа самодействия. Самодействие взято третьего порядка, как наиболее, повидимому, существенное ⁽¹⁾.

К лагранжиану (1) необходимо предъявить следующие требования:

I. Релятивистская ковариантность уравнений поля.

II. Обеспечение сохранения энергии — импульса (для нелинейных полей это не гарантируется выполнением I).

III. Возможность предельного перехода $k_0 \rightarrow 0$ без появления расходимостей в уравнениях поля.

Таким образом, операторы β' , β'' могут быть представлены в виде

$$\beta' = R'\beta, \quad \beta'' = R''\beta,$$

где β принадлежит к G_{126} , а R' , R'' — операторы отражения, раскладываемые по базису I , R_5 ⁽²⁾.

Оператор β может быть двух типов:

$$\begin{aligned} \text{(A)} \quad & \frac{1}{2} (I \pm R_5) \beta \cdot \frac{1}{2} (I \mp R_5) = 0, \\ \text{(B)} \quad & \frac{1}{2} (I \pm R_5) \beta \cdot \frac{1}{2} (I \pm R_5) = 0. \end{aligned} \quad (3)$$

К (A) относятся I , $[\beta_\mu \beta_\nu]$, $\{\beta_\mu \beta_\nu\}$ и β_5 , к (B) — β_μ , $\beta_5 \beta_\mu$.

Для псевдоскалярного поля не представляют интереса случаи, когда $\beta = [\beta_\mu \beta_\nu]$, $\beta = \beta_5 \beta_\mu$ и β_5 , так как соответствующие собственные значения равны нулю. Самодействие с $R = I$ и $\beta = \beta_\mu$ исчезает у нейтрального поля. Остаются $\beta = I$, R_5 и $\beta = R_5 \beta_\mu$.

В отношении R' , R'' ограничимся вариантами: 1) $R' = R'' = I$; 2) $R' = R'' = \frac{1}{2} (I + R_5)$; 3) $R' = R'' = \frac{1}{2} (I - R_5)$; 4) $R' = \frac{1}{2} (I \pm R_5)$, $R'' = \frac{1}{2} (I \mp R_5)$.

Тогда в статическом случае и на малых расстояниях ($k_0 \rightarrow 0$) уравнения псевдоскалярного поля приводятся к следующим пяти типам:

$$-\nabla\psi + \vec{\psi} + \lambda \vec{\psi} \cdot \vec{\psi}^2 = 0, \quad \nabla \cdot \vec{\psi} = 0 \quad (A_1, A_2); \quad (4)$$

$$\nabla^2 \psi - \lambda \psi^3 = 0 \quad (A_3); \quad (5)$$

$$\nabla^2 \psi - \lambda \psi (\nabla \psi)^2 = 0 \quad (B_3); \quad (6)$$

$$\nabla^2 \psi + \lambda \psi (\nabla \psi)^2 / (1 - \lambda \psi^2) = 0 \quad (A_4, B_1, B_4); \quad (7)$$

$$\nabla^2 \psi - 2\lambda \psi (\nabla \psi)^2 / (1 + \lambda \psi^2) = 0 \quad (B_2). \quad (8)$$

Уравнение (4) весьма сложно для интегрирования; (5) рассматривалось многими авторами (³⁻⁶); уравнения (6) — (8) легко интегрируются, так как, согласно теореме, доказанной в (⁷), их решение всегда является функцией решения соответствующего линейного уравнения Лапласа. Решение сводится к интегрированию уравнения (где $\psi_L(\mathbf{x}) = f \vec{\sigma} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}')^0 / |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|^2$):

$$d^2 \psi (\psi_L(\mathbf{x})) / d\psi_L^2(\mathbf{x}) = \lambda f(\psi) (d\psi(\psi_L(\mathbf{x})) / d\psi_L(\mathbf{x}))^2, \quad (9)$$

интеграл которого ($\psi(\mathbf{x} \rightarrow \infty) \rightarrow 0$)

$$\int_0^\psi d\xi \exp\left(-\lambda \int_0^\xi f(\xi') d\xi'\right) = \psi_L(\mathbf{x}). \quad (10)$$

Решения уравнений (6) — (8) имеют вид

$$\int_0^\psi d\xi \exp(-\lambda \xi^2 / 2) = \psi_L(\mathbf{x}), \quad (11)$$

$$\psi = (1 / \sqrt{\lambda}) \sin(\sqrt{\lambda} \psi_L(\mathbf{x})), \quad (12)$$

$$\psi = (1 / \sqrt{\lambda}) \operatorname{tg}(\sqrt{\lambda} \psi_L(\mathbf{x})). \quad (13)$$

Из полученных формул видно, что все три уравнения (6) — (8) имеют при $\lambda > 0$ подвижную особую точку в $x = x_0(\lambda)$. Все полученные потенциалы сингулярны, кроме (13) при $\lambda < 0$.

Применимость полученных результатов в теории ядра следует оценивать с двух точек зрения:

1) введение нелинейного потенциала должно привести к насыщению ядерных сил; необходимым условием этого является

$$\psi(\psi_{L1} + \psi_{L2} + \dots) < \psi(\psi_{L1}) + \psi(\psi_{L2}) + \dots, \quad (14)$$

удовлетворяющееся для (11), (13) при $\lambda < 0$ и для (12) при $\lambda > 0$;

2) введение нелинейности должно устранить дипольную трудность. Это означает, что энергия взаимодействия пары нуклонов, равная

$$U_{12}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \int \mathcal{G}_{12}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \mathcal{G}_1(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1) - \mathcal{G}_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2) (d\mathbf{x}), \quad (15)$$

где $\mathcal{G}_{12}$ — плотность энергии поля, созданного двумя нуклонами ($\psi_{12} = \psi(\psi_{L1} + \psi_{L2})$), а $\mathcal{G}_1$, $\mathcal{G}_2$ — плотность энергии отдельных полей первого и второго нуклонов, не должна расходиться при $\mathbf{x}_1 \rightarrow \mathbf{x}_2$ как $|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|^{-3}$.

Отсутствие дипольной трудности удалось строго показать для поля с потенциалом (11).

Днепропетровский государственный университет
им. 300-летия воссоединения Украины с Россией

Поступило
11 IV 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Маленка, Phys. Rev., **85**, 686 (1952). ² А. Боргардт, ЖЭТФ, **24**, 284 (1953). ³ L. Schiff, Phys. Rev., **84**, 1 (1951). ⁴ W. Thirring, Zs. f. Naturforsch., **7a**, 63 (1952). ⁵ W. Thirring, Helv. Phys. Acta, **26**, 33 (1953). ⁶ Н. Мицкевич, ЖЭТФ, **29**, 354 (1955). ⁷ K. Becher, Math. Nachrichten, **6**, 271 (1952).

Э. Е. ВАЙНШТЕЙН и Б. И. КОТЛЯР

**РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ ИСПУСКАНИЯ Mn и Cu
В СПЛАВЕ ГЕЙСЛЕРА В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР
МАГНИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ**

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 6 IV 1956)

Влияние магнитного состояния вещества на рентгеновские спектры входящих в его состав элементов уже отмечалось в литературе ^(1,2). Причины, которыми можно объяснить такое влияние, были теоретически рассмотрены ^(3,4) на основе представлений, близких или совпадающих с развитыми С. В. Вонсовским и его школой ⁽⁵⁾ для объяснения различных свойств ферромагнитных материалов. Тем не менее изученность этого вопроса как с теоретической, так и с экспериментальной точек зрения еще недостаточна. Поэтому при проведении рентгеноспектрального исследования сплавов Гейслера ⁽⁶⁾ этому вопросу было уделено особое внимание. Исследовались форма и положение линий $K\beta$ -группы Mn и Cu в сплаве, близком по составу к Cu_2MnAl , и соответствующие характеристики $K\alpha_{1,2}$ -линий тех же элементов в широкой области изменения температуры. Сплав готовился из электролитических Mn, Cu и Al и после термической обработки при 800° подвергался закалке.

Рентгеноструктурное изучение сплава, в согласии с данными предыдущих исследователей ^(7,8), подтвердило существование в нем после закалки объемноцентрированной β -фазы со сверхструктурой и постоянной, равной $5,950 \text{ \AA}$. Как показала проверка, структура сплава и его магнитные свойства остаются практически неизменными при длительном (в течение многих десятков часов) нагревании в интервале температур, близких к точке магнитного превращения сплава. Эти свойства сплава остаются неизменными также после экспозиции в течение нескольких часов на аноде рентгеновской трубки спектрографа при получении рентгеновских спектров.

Спектры получались при помощи вакуумного рентгеновского фокусирующего спектрографа типа Иоганна. Отражающий кристалл — кварц; плоскости (1340) с постоянной $d = 1,174 \text{ \AA}$. Дисперсия $2\text{--}3,8 \text{ X/мм}$. При исследовании тонкой структуры $K\alpha_{1,2}$ -линии элементов использовался вторичный метод возбуждения спектров. При изучении линии $K\beta$ -группы применялся первичный метод. Конструкция использованной в работе рентгеновской трубки флуоресценции схематически представлена на рис. 1. Исследуемое вещество (радиатор) вместе с подогревной печью помещалось в специальном держателе на расстоянии $3\text{--}4 \text{ мм}$ от анода. Температура образца контролировалась при помощи термопары. Переход от работы по вторичному методу возбуждения спектров к первичному осуществлялся в течение нескольких минут. Он требовал лишь поворота (на 180°) и незначительного (на 4 мм) подъема анода.

При работе по первичному методу сплав Гейслера, изготовленный в виде клиньев толщиной в $1\text{--}2 \text{ мм}$, впрессовывался в тело съемной головки анода и экспонировался при двух различных режимах работы рентгеновской трубки спектрографа, при которых температура сплава была заведомо ниже ($\sim 220^\circ$) или выше ($\sim 330^\circ$) температуры Кюри. Для предотвращения

влияния систематических ошибок, которые могут быть вызваны воздействием на сплав потока электронов, бомбардирующих анод рентгеновской трубки спектрографа, при проведении параллельных опытов мы придерживались разного порядка изменения температуры сплава.

При применении вторичного метода возбуждения спектров температура сплава в области магнитного превращения (300—340°) менялась через каждые 5°.

Данные, характеризующие изменение величины индекса асимметрии $K\alpha_{1,2}$ -линий Мп в сплаве Cu_2MnAl при изменении температуры в интервале 300—340°, представлены на рис. 2. За пределами указанной области температур индекс асимметрии $K\alpha_{1,2}$ -линий элементов остается постоянным. Выше температуры 370° образец не нагревался во избежание распада β -фазы. Ход изменения формы $K\alpha_1$ - и $K\alpha_2$ -линий марганца аналогичен. Ширины обеих линий и положение их максимумов не зависят от изменения магнитного состояния сплава. Для меди было наблюде-
но приблизительно такое же, как и для атомов марганца, изменение индекса асимметрии $K\alpha_{1,2}$ -линий по обе стороны от точки Кюри. Ширина этих линий также остается постоянной.

Данные, характеризующие положение $K\beta_1$ и $K\beta_5$ -линий Мп и Сп в сплаве Cu_2MnAl при изменении его магнитного состояния, представлены в табл. 1. При измерении длин волн этих линий в качестве линий сравнения использовались линии железа и цинка.

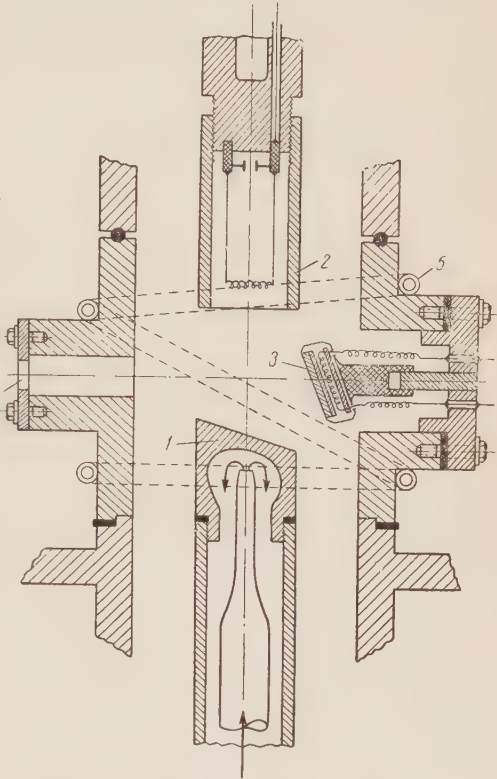


Рис. 1. Разборная рентгеновская трубка флуоресценции. 1 — анод, 2 — подогревный катод, 3 — вторичный анод и печь для подогрева вещества, 4 — окошко для выпуска лучей, 5 — водяное охлаждение

Таблица 1

Положение линий $K\beta$ -группы Мп и Сп в сплаве в парамагнитном и ферромагнитном состояниях

Магнитное состояние	спектральные линии							
	Мп $K\beta_1$		Сп $K\beta_1$		Мп $K\beta_5$		Сп $K\beta_5$	
	λ , X	энергия, эв	λ , X	энергия, эв	λ , X	энергия, эв	λ , X	энергия, эв
Ферромагнитное	1906,12	6463,48	1389,42	8867,15	1892,93	6508,52	1378,55	8937,22
Парамагнитное	1906,15	6463,37	1389,38	8867,41	1893,30	6507,30	1378,48	8938,09

Как видно, изменение магнитного состояния сплава практически не сказывается на положении $K\beta_1$ -линий марганца и меди. В пределах точности измерений неизменной остается и форма этих линий. Напротив, при переходе от ферромагнитного состояния сплава к парамагнитному наблю-

даются значительные изменения в положении и форме $K\beta_5$ -линии обоих компонентов сплава. Максимум $K\beta_5$ -линии марганца смещается в длинноволновую сторону ($\sim 1,2$ эв), а $K\beta_5$ -линия меди — в коротковолновую ($\sim 0,9$ эв). Аналогичным образом смещаются также коротковолновые границы этих

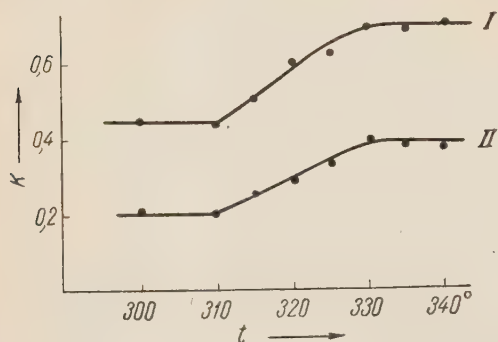


Рис. 2. Зависимость величины индекса асимметрии k для $K\alpha_1$ (I) и $K\alpha_2$ (II) линий марганца в сплаве Cu_2MnAl от температуры вблизи точки Кюри

стояния в парамагнитное сопровождается смещением максимума $K\beta'$ -линии марганца в длинноволновую сторону на величину $\sim 1,8$ эв и изменением формы этой линии (см. рис. 3), точное установление которой, однако, сопряжено с известными трудностями, связанными с недостаточной однозначностью методов выделения этой линии на фоне накладывающегося на нее длинноволнового «хвоста» интенсивной $K\beta_1$ -линии элемента. В этих условиях можно считать, что согласованность направления и близость величин смещения $K\beta_5$ - и $K\beta'$ -линий элементов вполне удовлетворительно увязываются с тем, чего можно было ожидать на основании теоретических представлений (9) о происхождении $K\beta'$ -сателлита в рентгеновском спектре элементов.

Полученный в настоящей работе экспериментальный материал не оставляет, как нам кажется, сомнений в том, что магнитное состояние сплавов оказывает заметное влияние на рентгеновские спектры атомов. Некоторые из наших наблюдений, относящиеся к интенсивности $K\beta_5$ -линий атомов в сплаве в ферромагнитном и парамагнитном состояниях, качественно хорошо согласуются с выводами теории (4), основанной на учете $s-d$ -обменного взаимодействия в ферромагнетитах. Это указывает, что при интерпретации данных о рентгеновских спектрах атомов в ферромагнитных металлах и сплавах использование представлений, следующих из одноэлектронной зонной теории металлов, может оказаться недостаточным. Установленный в работе факт изменения некоторых характеристик спектральных линий атомов меди в сплаве Cu_2MnAl при переходе через точку Кюри является, повидимому, дополнительным экспериментальным основанием в пользу предположения о том, что роль атомов меди в гейслеровых сплавах заключается не только в пассивном участии в образовании сплава с кристаллической решеткой, обладающей оптимальным для проявления ферромагнетизма атомов Mn

линий. Заметным образом изменяется форма эмиссионных полос элементов. При переходе от ферромагнитного состояния сплава к парамагнитному полуширина $K\beta_5$ -линии марганца уменьшается (на 0,8 эв), а $K\beta_5$ -линии меди увеличивается (на 1,7 эв). Одновременно с этим наблюдается уменьшение интенсивности $K\beta_5$ -линий элементов — значительное (1,6 раза) для марганца и относительно небольшое (1,1 раза) для меди.

Поведение $K\beta'$ -линии марганца в общем повторяет поведение его $K\beta_5$ -полосы. Так, переход сплава из ферромагнитного со-

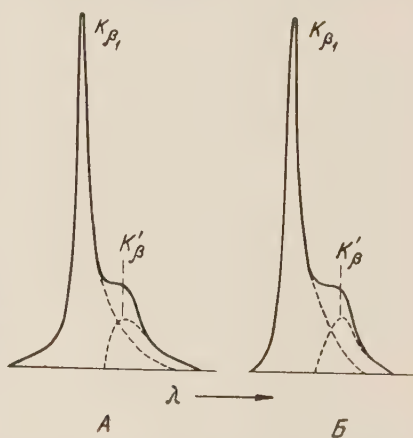


Рис. 3. $K\beta_1$ - и $K\beta'$ -линии марганца в сплаве Гейслера в ферромагнитном (А) и парамагнитном (Б) состояниях

параметром, но что электроны меди тоже принимают известное участие в ферромагнетизме сплава в целом.

Для получения более полного представления о природе ферромагнетизма сплавов, состоящих из неферромагнитных компонентов, желательно, однако, расширение рамок исследования и вовлечение в него других гейслеровых сплавов, а также сплавов типа Гейслеровых и, в частности, сплавов системы Cu—Mn—In и Cu—Mn—Sn .

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского;
Академии наук СССР и
Одесский педагогический институт
им. К. Д. Ушинского

Поступило
30 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. Е. Вайнштейн, Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах, Изд. АН СССР, 1950. ² В. А. Казанцев, ДАН, **101**, 477 (1955). ³ Э. Е. Вайнштейн, ДАН, **40**, 117 (1943). ⁴ А. В. Соколов, С. М. Ципис, ЖЭТФ, **28**, 323, 326 (1955). ⁵ С. В. Вонсовский, Современное учение о магнетизме, М., 1952. ⁶ Б. И. Котляр, Рентгено-спектральное исследование сплавов Гейслера, Диссертация, Одесск. ун-в. 1956. ⁷ S. Walentiner, G. Wesker, Zs. f. Phys., **83**, 371 (1933). ⁸ O. Heusler, Ann. d. Phys., **19**, 155 (1939). ⁹ М. А. Блокин, ЖЭТФ, **9**, 1315 (1939).

Л. М. ЛЯМШЕВ и С. Н. РУДАКОВ

ОТРАЖЕНИЕ ЗВУКА ТОНКИМ СТЕРЖНЕМ В ВОДЕ

(Представлено академиком Н. Н. Андреевым 4 IV 1956)

1. В результате детального исследования отражения звука тонкими* ограниченными медными, стальными и алюминиевыми стержнями в воде обнаружено, что при некоторых углах падения наблюдается сильное отражение в направлении, обратном направлению падающей волны, так называемое незеркальное отражение, поскольку это обратное отражение имеет место при перпендикулярном падении.

Аналогичный эффект наблюдался ранее при исследовании отражения звука тонкими пластинками и оболочками (1^{-2}). В (1^{-2}) было показано, что эффект незеркального отражения в случае тонких ограниченных пластинок (оболочек) связан с возникновением в пластинке (оболочке) под действием падающей волны изгибных и продольных волн, распространяющихся вдоль пластинки (оболочки). Было высказано предположение, что явление незеркального отражения в случае тонких ограниченных стержней также обусловлено изгибными и продольными волнами в стержне. Это предположение подтвердилось экспериментами.

2. Измерения незеркального отражения стержней проводились на установке (³), состоящей из наполненной водой ванны размером $200 \times 60 \times 60$ см³ с поглощающими звук стенками; генератора ультразвуковых импульсов, имеющих прямоугольную огибающую; кварцевого вибратора с кварцевой пластинкой X-среза (вибратор осуществлял как передачу, так и прием импульсов); приемного усилителя; наконец, импульсного осциллоскопа, служившего индикатором амплитуд эхо-сигналов. Длительность импульсов была 30 мсек., частота повторения импульсов 50 гц, а частота заполнения 1 Мгц, толщина (диаметр) стержней была менее 1 мм**, обычная длина стержней 30 мм, а расстояние стержней от вибратора около 150 см. Стержни крепились при помощи нитей на вращающейся прямоугольной раме, снабженной лимбом для отсчета углов. Точность отсчета угла поворота была не хуже $0,2^\circ$, а относительная ошибка измерений амплитуды отражения не превышала 10%.

3. Полярные диаграммы отражения нескольких медных, алюминиевых и стальных стержней приведены на рис. 1, 2, 3 и 4. В соответствии со сказанным выше они относятся к отражению в направлении, обратном падающей волне. По вертикальной оси отложена величина отражения в децибелах по отношению к некоторому стандартному уровню, по горизонтальной оси — значения угла падения звуковой волны на стержень, т. е. угла, образующего перпендикуляром к оси стержня и направлением на вибратор.

Незеркальное отражение, связанное с изгибными волнами, для алюминиевого стержня толщиной 0,95 мм видно при угле 44° (см. рис. 1), для медного стержня толщиной 0,71 мм при угле 72° (см. рис. 2), для стального стержня

* Подразумеваются стержни с толщиной, значительно меньшей длины волны в жидкости, а следовательно, и продольной волны в материале стержня.

** Все эксперименты проводились со стержнями кругового сечения.

жня 0,95 мм при угле 43° (см. рис. 3); для латунного стержня толщиной 0,39 мм скорость изгибных волн меньше скорости звука в воде, и незеркального отражения, связанного с изгибными волнами, не возникает (см. рис. 4). Незеркальное отражение, связанное с продольными вол-

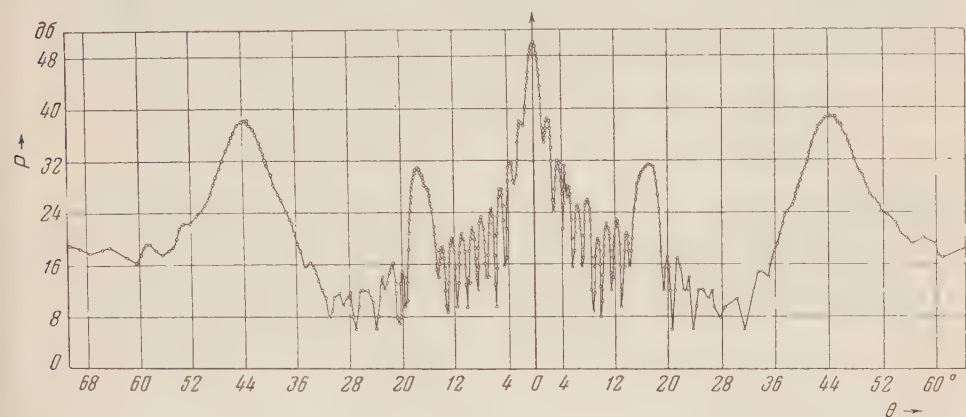


Рис. 1

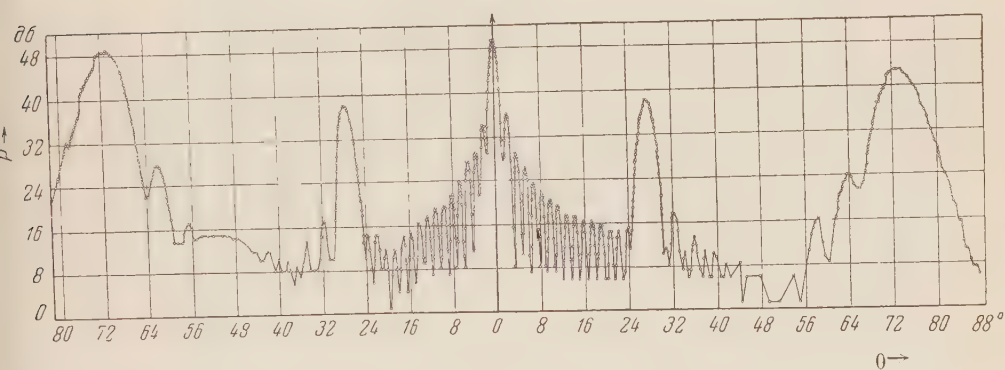


Рис. 2

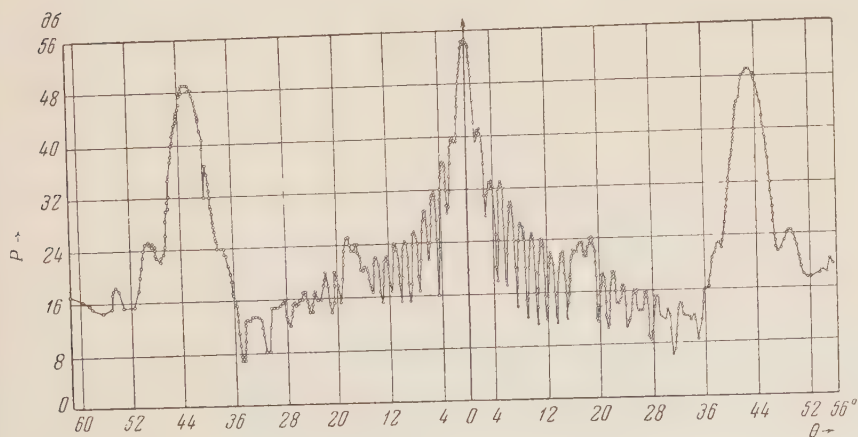


Рис. 3

нами, хорошо видно на всех четырех полярных диаграммах; для латунных стержней при угле около $24-27^\circ$, для алюминиевого и стального стержней при угле 18° .

4. Рассматривается задача о рассеянии плоской звуковой волны тонким стержнем, погруженным в жидкость, с учетом изгибных и продольных

колебаний стержня. Исходными уравнениями являются волновое уравнение, описывающее распространение колебаний в идеальной жидкости, и уравнения движения стержня для продольных и изгибных колебаний. Предполагается, что изгибные колебания стержня подчиняются хорошо известному дифференциальному уравнению 4-го порядка, а продольные колебания описываются волновым уравнением, которое может быть заменено эквивалентным ему уравнением для поперечных колебаний сжатия, и имеет вид:

$$c_1^2 \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \omega^2 v = \frac{i\omega^3 a (1 - \sigma)}{E} \left[\left(1 - \frac{2\sigma^2}{1 - \sigma} \right) p + \frac{c_1^2}{\omega^2} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \right]_{r=a}, \quad (1)$$

где E — модуль Юнга; σ — коэффициент Пуассона; a — радиус; v — скорость нормальных симметричных смещений поверхности стержня; c_1 — скорость продольных волн в стержне; p — звуковое давление в жидкости и ω — круговая частота.

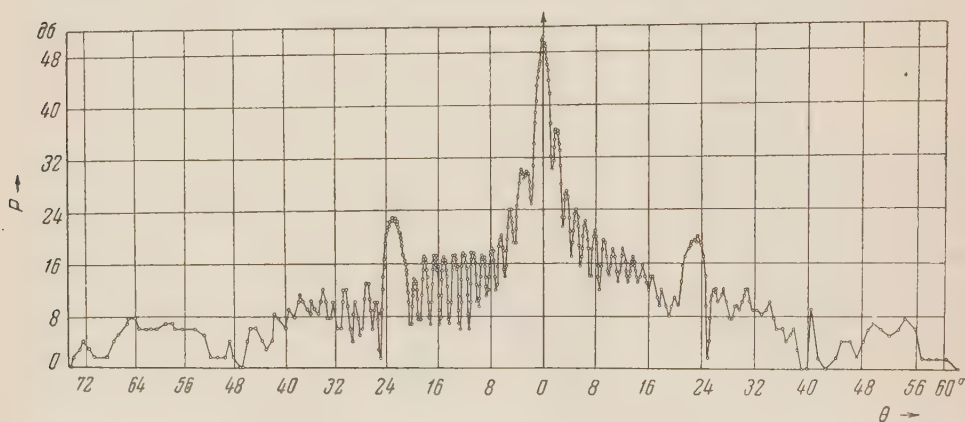


Рис. 4

Установлено, что критический угол, при котором возникает незеркальное отражение, определяется выражением

$$\sin \vartheta = \frac{c}{c_x}, \quad (2)$$

где c — скорость звука в жидкости; c_x — скорость продольных или изгибных волн в стержне в жидкости.

Незеркальное отражение у ограниченных стержней обусловлено действием свободных продольных (или изгибных) волн, отраженных границами стержня.

Найдено, что при выполнении условия (2) имеет место пространственный резонанс, когда амплитуда продольных или изгибных колебаний стержня, возбуждаемых внешним звуковым полем, резко возрастает. Установлено, что в случае бесконечного стержня и пространственного резонанса амплитуда рассеянного поля может быть существенно больше амплитуды рассеяния при перпендикулярном падении плоской звуковой волны к оси стержня, если последний считать абсолютно жестким и неподвижным. Как частный случай найденного решения получена формула Релея для рассеяния плоской звуковой волны бесконечным стержнем с конечными сжимаемостью и плотностью при падении волны, перпендикулярно к оси стержня.

Выяснено, что внутренние потери в материале стержня в случае достаточно тонких стержней играют существенную роль при рассеянии звука. Установлено, что резкое снижение амплитуды незеркального отражения, обусловленного продольными волнами, в случае стального стержня (рис. 3) связано с нестационарностью колебаний стержня, ибо длительность ультразвукового импульса существенно меньше времени установления продольных колебаний в стальном стержне в воде.

Авторы благодарят З. П. Сухову за помощь в обработке экспериментальных результатов.

Акустический институт
Академии наук СССР

Поступило
16 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. Finney, JASA, 20, No. 5, 625 (1948). ² Л. М. Лямшев, ДАН, 99, № 5, 719 (1954). ³ Л. М. Лямшев, Отражение звука тонкими пластинками и облучками в жидкости, Изд. АН СССР, М., 1955.

Академик В. В. ШУЛЕЙКИН

АНАЛИЗ ИЗМЕРЕНИЙ ПРЕДЕЛЬНО БОЛЬШИХ ВЕТРОВЫХ ВОЛН В ОКЕАНЕ

В ряде наших статей ^(1,2) были выведены теоретические формулы, проверка которых дала хорошие результаты и при опытах в штормовом бассейне Морского гидрофизического института, и при наблюдениях на мелководных морях. В этих наиболее сложных и весьма интересных условиях турбулизация воды происходит как вследствие относительного движения водных слоев во время волнения, так и вследствие разрушения вершин волн под действием мелководья, в соответствии с нашими кинематическими исследованиями ⁽³⁾. Условия развития волн в океане не осложняются мелководьем, а потому значение турбулентной кинематической вязкости воды здесь должно быть заведомо меньше, чем на мелководных морях. Следовательно, для определения количественных характеристик волнообразования очень полезно проанализировать элементы предельно больших волн в океане на основании изложенных теоретических соображений. Одновременно окажется возможным обобщить нашу теорию нарастания длины волн ⁽¹⁾; ⁽²⁾, стр. 469) под действием ветра на случаи мощного волнообразования.

Рассмотрим прежде всего предельно высокую волну, получающую от ветра ровно такую мощность W_v , какая требуется для погашения потерь W_μ на внутреннее турбулентное трение. Примем теоретическую схему, посредством которой С. В. Доброклонский исследовал турбулентный обмен при волнообразовании ⁽⁵⁾, и подставим в теоретическую формулу этого автора выражение периода волн через радиус круга качения R_∞ и выражение высоты волн через радиус орбиты поверхностных частиц воды r_∞ . Тогда окажется, что для предельно высокой волны мощность W_μ , поглощаемая внутренним турбулентным трением, будет

$$W_\mu = \frac{2\pi}{9} k^2 \delta g \frac{r_\infty^4}{R_\infty^2 T_\infty}. \quad (1)$$

С другой стороны, в формуле, описывающей питание волн энергией ветра ⁽²⁾, аэродинамический коэффициент $\bar{\chi}$ может считаться пропорциональным отношению r/R ($\bar{\chi} = \kappa r/R$), причем величины $\bar{\chi}$ и κ для больших и сложных океанских волн должны безусловно превышать числа, которые были определены из опытов с гладкими поверхностями моделей волн, как об этом говорилось в ⁽²⁾. Анализ предельно высоких волн в океане позволит надежно определить степень различия между начальными и конечными значениями коэффициента κ .

* После простых преобразований теоретическое выражение для мощности W_v , передаваемой ветром волне, может быть записано так:

$$W_v = 2\kappa \frac{r_\infty^2}{R_\infty T_\infty} \delta_a (V - c)^2. \quad (2)$$

Здесь попрежнему (как и в (1)) r_∞ соответствует предельно высокой волне. Поэтому можно приравнять друг другу полученные выражения W_v и W_μ . Получим

$$r_\infty = \frac{9}{\pi} \frac{\kappa}{k^2} \frac{\delta_a}{\delta} \left(\frac{R_\infty}{r_\infty} \right) \frac{(V-c)^2}{g}. \quad (3)$$

На основании надежных инструментальных измерений волн в океанах можно по (3) определить числовое значение κ/k^2 . Для раздельного определения этих коэффициентов необходимо использовать иные соотношения — описывающие нарастание длины ветровых волн на поздних стадиях.

Некоторые важные особенности волнообразования в океане на больших расстояниях от наветренного берега вытекают из простого сличения теоретических формул (1) с результатами инструментальных измерений высот волн в океане, произведенных многочисленными авторами.

На основании работ А. А. Иванова (6), Л. Ф. Титова и ряда иностранных исследователей следует считать, что предельная высота волн в океане пропорциональна квадрату абсолютной скорости ветра V^2 . Теоретические формулы говорят о решающей роли квадрата относительной скорости ветра $(V-c)^2$ (здесь c — фазовая скорость волн). Отсюда необходимо сделать заключение, что предельная высота волн всегда устанавливается в океане при практически постоянном значении величины $(V-c)/V$. Иными словами, при всякой скорости ветра устанавливается такая длина волн, которая соответствует практически одному и тому же предельному значению c/V .

Начальная стадия нарастания длины волн вполне удовлетворительно описана в работе (4); степенной закон увеличения λ во времени подтверждается и нашими опытами в штормовом бассейне, и наблюдениями Л. Ф. Титова в море. Но и опыты, и наблюдения в море показывают, что подобный закон нарастания λ перестает оправдываться при дальнейшем развитии волн: длина волн нарастает все медленней и медленней, стремясь к какому-то пределу, зависящему от скорости ветра V .

Несомненно, что в этом повинен турбулентный обмен между слоями воды, движущимися во время волнения на различных глубинах: частицы, переходящие с верхних орбит на нижележащие, теряют некоторую долю присущего им количества движения, фактически испытывая воздействие внешних сил (от своего нового окружения); частицы, пришедшие вверх с более глубоких орбит, обладали меньшим количеством движения, а потому отнимают часть количества движения от своего нового окружения (поверхностных частиц). В результате при наличии турбулентного обмена между слоями система перестает быть консервативной. Она должна по сути дела походить на следующую простую систему, которую опишем для наглядности.

Пусть из какого-то летучего твердого вещества (например, из камфоры, нафталина, кристаллического иода) отлит маховик, который вращается, не испытывая трения ни в подшипниках, ни на его боковых поверхностях, ни на поверхности обода. Создадим по одну сторону от маховика условия, при которых к маховику будут поступать пары того же вещества, способные конденсироваться на теле маховика. По другую сторону, напротив, пусть будет осуществляться непрерывная возгонка молекул, из которых состоит маховик. Если соответственно подобрать внешние условия, то можно добиться сохранения постоянной массы маховика за счет того, что на одной его стороне будет осаждаться ровно столько молекул, сколько возгоняется с противоположной стороны. Итак, масса маховика будет оставаться постоянной. Но очевидно, что момент количества движения при этом будет непрерывно уменьшаться: возгоняющиеся молекулы будут отдавать свое количество движения внешней среде (воздуху), куда они будут попадать; оседающие молекулы будут приобретать момент количества движения за счет получения его от прочих молекул маховика.

В процессе турбулентного обмена при волнении в океане детали явления, разумеется, будут несравненно сложнее, чем на описанной элементарной схеме. Однако при всей сложности задачи можно попытаться учесть результаты явления, воспользовавшись обобщенным представлением о рассеянии какого-то количества под воздействием турбулентного обмена между слоями воды.

Когда речь шла об энергии, то рассеяние ее выражалось формулой, выведенной еще в прошлом веке:

$$W_v = \frac{1}{2} \nu \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^3 c^2 h^2 = \frac{2\nu}{R^2} \delta g r^2.$$

Мы преобразуем ее, выразив W_v через производную от энергий волн (на единицу поверхности моря) по времени и отметив, что в правой части этой формулы может быть выделена группа множителей, представляющих собой величину самой энергии E . В результате получим соотношение

$$\frac{dE}{dt} = - \frac{4\nu}{R^2} E. \quad (4)$$

Кинематическую вязкость ν здесь можно рассматривать как коэффициент обмена. Аналогичное соотношение может описывать рассеяние момента количества движения $\bar{Q}$, осредненного за период волн, как было показано в (4):

$$\left| \frac{d\bar{Q}}{dt} \right|_\mu = - \frac{4\nu_1}{R^2} \bar{Q}. \quad (5)$$

Для общности мы пока вынуждены считать, что $\nu_1 \neq \nu$. Будущие исследования покажут, можно ли поставить между ν_1 и ν знак равенства.

При мощном развитии волн потребуются заменить прежнее выражение теоремы о моменте количества движения (4) иным, дополненным на основании гипотезы (5):

$$\frac{d\bar{Q}}{dt} = \bar{M} - \frac{4\nu_1}{R^2} \bar{Q}. \quad (6)$$

Момент внешних сил, осредненный за период, выразится тем же соотношением, которое было записано в (4) на основании теории размерностей и которое можно было бы вывести элементарным способом. Сейчас мы внесем в выражение для W_v расшифрованный эмпирический коэффициент A , выразив его через $\bar{\chi}$, а несколько позже — через κ . Тогда после преобразований можно будет записать

$$\bar{M} = \frac{\bar{\chi}}{\pi} r \delta_a (V - c)^2. \quad (7)$$

Вместо $d\bar{Q}/dt$ и $\bar{Q}$ надо ввести их выражения, фигурировавшие в (4). В результате после простых преобразований получим обобщенное развернутое выражение теоремы о моменте количества движения:

$$\frac{\bar{\chi}}{\pi} \frac{\delta_a}{\delta} (V - c)^2 = c \frac{dr}{dt} + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{R} \right) \frac{c^2}{g} \frac{dc}{dt} + \frac{g}{\pi c} \left(\frac{r}{R} \right) \nu_1. \quad (8)$$

Коэффициент обмена ν_1 выразим на основании теоретической схемы С. В. Доброклонского (5), а вместо $\bar{\chi}$ запишем его выражение через r/R , т. е. $\bar{\chi} = \kappa r/R$. На средних и конечных стадиях развития волн можно считать величину r/R приблизительно постоянной. Тогда можно написать

$$r = \left(\frac{r}{R} \right) R = \left(\frac{r}{R} \right) \frac{c^2}{g},$$

а значит:

$$c \frac{dr}{dt} = 2 \left(\frac{r}{R} \right) \frac{c^2}{g} \frac{dc}{dt}.$$

В результате вместо (8) получим

$$\frac{\kappa}{\pi} \frac{\delta_a}{\delta} (V - c)^2 = \frac{5c^2}{2g} \frac{dc}{dt} + \frac{2\kappa_1^2}{9} \left(\frac{r}{R} \right)^2 c^2. \quad (9)$$

Для удобства выкладок введем вместо аргумента t и его функции c безразмерные переменные

$$\tau = \frac{2\pi}{g} \frac{\delta_a}{V} \frac{g}{V} t, \quad f(\tau) = \frac{c}{V}. \quad (10)$$

После раскрытия скобок в левой части (9) переменные разделяются:

$$d\tau = \frac{f^2 df}{nf^2 - 2f + 1}, \quad (11)$$

где обозначено

$$n = 1 - \frac{2\pi}{9} \frac{k_1^2}{\kappa} \frac{\delta}{\delta_a} \left(\frac{r}{R} \right)^2. \quad (12)$$

Очевидно, что фазовая скорость c , а значит и длина волн перестают нарастать, когда знаменатель (11) обращается в нуль. А это наступает при $f = q$, когда q — меньший из двух корней квадратного уравнения

$$nf^2 - 2f + 1 = 0. \quad (13)$$

Это условие создает предел для длин волн при каждой заданной скорости ветра. Именно поэтому величина $f = c/V$ стремится к пределу,

не зависящему от скорости ветра V , а зависящему лишь от числового значения постоянных (или приблизительно постоянных) величин, входящих в (12). Есть основания полагать, что предел этот $(c/V)_\infty = 0,75$. На рис. 1 дана кривая нарастания $f = c/V$ во времени, построенная в предположении, что $(c/V)_\infty = 0,75$ — это интегральная кривая, вычисленная, исходя из дифференциального уравнения (11). От закона нарастания c/V

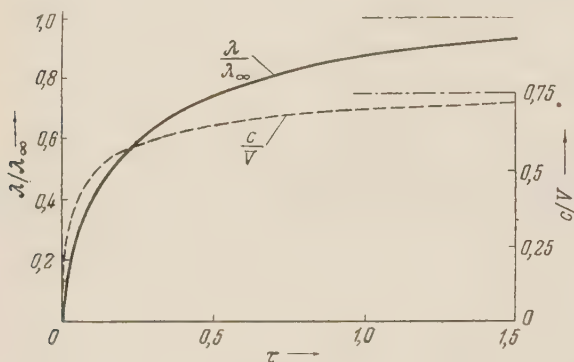


Рис. 1

легко перейти к закону нарастания λ/λ_∞ , где λ_∞ — предельная длина волн, которая соответствует $f = q = (c/V)_\infty$: ведь длины волн пропорциональны квадратам фазовых скоростей. Кривая λ/λ_∞ также нанесена на рис. 1. По обильным и надежным материалам инструментальных измерений волн в океанах можно сперва определить числовое значение κ/k_1^2 по (12), подставив туда вместо n его выражение через измеренное предельное значение $q = (c/V)_\infty$:

$$n = \frac{2q - 1}{q^2}$$

(это выражение вытекает из условия (13) при $f = q$). Вслед за тем, строя кривую нарастания длины волн на основании измерений в океане, определим масштаб времен τ/t , а по этому масштабу — коэффициент κ на основании (10). После этого определятся k_1 и k и выяснится, можно ли считать $k_1 = k$ и $\nu_1 = \nu$.

Морской гидрофизический институт
Академии наук СССР

Поступило
30 V 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Шулейкин, ДАН, **104**, № 3, 397 (1955). ² В. В. Шулейкин, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 5, 451 (1954). ³ В. В. Шулейкин, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 1, 65 (1954). ⁴ В. В. Шулейкин, ДАН, **94**, № 6 (1954). ⁵ С. В. Дюбронский, ДАН, **58**, № 7, 1345 (1947). ⁶ А. Л. Иванов, Тр. МГИ, **8**, 44 (1956).

В. И. ХЕЙСИНА

ДЕЙСТВИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ НА РАННИЙ ПЕРИОД ЭМБРИОГЕНЕЗА

(Представлено академиком Л. А. Орбели 3 IV 1956)

Вопросу о влиянии ионизирующего излучения на развитие различных организмов и, в частности, амфибий посвящено большое число исследований. Гертвиг ⁽¹⁾ наблюдал, что оплодотворенные яйца лягушки, подвергнутые воздействию лучей радия, проходят первые этапы развития, а в дальнейшем, в зависимости от величины дозы, развитие прекращалось на стадиях бластулы, гастролы и более поздних. Эти данные позволили Гертвику говорить о латентном периоде при воздействии ионизирующего излучения, в течение которого не обнаруживаются видимые морфологические изменения. В дальнейшем многие исследователи ^(2, 3) подтвердили наличие такого периода у яиц амфибий, подвергавшихся действию различных доз рентгеновских лучей. Остановки и замедления дробления яиц лягушки и аксолотля не наблюдали Я. Шехтман ⁽⁴⁾ и В. А. Блинов ⁽⁵⁾, применившие очень большие дозы рентгеновских лучей (до 100 000 г), при этом авторам не удалось заметить каких-либо ненормальностей в самом процессе дробления.

Изучая действие больших доз рентгеновских лучей, Блинов приходит к выводу, что первые 9—10 делений дробления яиц лягушки и аксолотля оказываются нечувствительными к их воздействию. Этот вывод автор делает на том основании, что оплодотворенная яйцеклетка после облучения любой дозой продолжает делиться, тогда как в тканевых клетках головастика ⁽⁶⁾ и других животных после облучения даже сравнительно малыми дозами митоз не наступает в течение значительного времени. При сравнении выживаемости зародышей лягушки, облученных на разных стадиях развития, Руж ⁽³⁾ приходит к выводу, что оплодотворенные яйца и бластула являются наиболее чувствительными стадиями, нейрула и головастики более устойчивы к воздействию рентгеновских лучей. Б. Л. Астауров ⁽⁷⁾ замечает, что едва ли можно себе представить более чувствительный к рентгенизации объект, чем развивающуюся яйцеклетку, и более чуткий «детектор» повреждающего действия X-лучей, чем процесс эмбриогенеза.

При гистологическом исследовании облученных яйцеклеток было показано, что ядерное вещество повреждается в большей степени, чем протоплазма. Это положение признается многими радиобиологами, имевшими дело с повреждением клеток лучистой энергией ^(7, 8). Наиболее подвержены повреждению хромосомы на стадиях мета- и анафазы — стадиях наибольшей концентрации хроматина. Изменения хромосом, вызванные облучением, проявляются в их склеивании, неправильном распределении по полюсам ахроматинового веретена и при более высоких дозах — в фрагментации.

Несмотря на многочисленные исследования по воздействию ионизирующего излучения на дробление яиц, до настоящего времени остается недостаточно выясненным механизм повреждения клеток, особенно при применении больших доз. В связи с этим была поставлена задача: проследить изменения в дробящихся яйцах лягушки, происходящие в «латентный период» и приводящие в конце концов зародыш к гибели.

Для опытов были использованы зимние лягушки. Опыты проводились с конца февраля по апрель. Производилась гипсифизация лягушек и искусственное оплодотворение. Через 30 мин. после оплодотворения икра подвергалась воздействию рентгеновских лучей. Облучение производилось на аппарате РУМ-1 при напряжении 175 кв, силе тока 15 ма, расстоянии от анода до объекта 24 см, без фильтра, доза 316 г/мин. Проведено 9 серий опытов с облучением дозами 25000; 10000; 7000; 1000; 500; 250 г. Облученные яйца через каждый час или 2 часа контролировались под бинокулярной лупой в течение суток и одновременно часть из них отбиралась для фиксации. Яйца фиксировались также в течение суток через каждые 2 часа ценкер-формолом или 12% формалином. Материал заливался в парафин, и изготавливались срезы толщиной 5—8 μ . Срезы окрашивались гематоксилином с эозином и обрабатывались по Фельгену.

При облучении сравнительно малыми дозами (250; 500 и 1000 г) дробление яиц шло так же, как в контроле. При дозах 7000 и 10000 г первая борозда дробления появлялась на 30 мин. позднее, чем в контроле, а при дозе 25000 г — на 1 час. Следующие борозды в последнем случае появлялись заметно позже, чем в контроле. Помимо некоторого замедления процесса дробления, при больших дозах наблюдалось и искажение его нормального течения. Оно выражалось в отставании прохождения борозд к анимальному полюсу, образовании нечетного числа бластомеров, возникновении «частичной бластулы»⁽⁹⁾, выделении крупных не делящихся клеток. Особенно отчетливо один или несколько очень крупных бластомеров выделяется на фоне мелких клеток на стадии поздней бластулы. Иногда они выдаются над поверхностью зародыша в виде выростов (см. рис. 1). Наиболее резко проявляются эти нарушения нормального дробления при облучении 25000 г. При просмотре 150—200 икринок в этих опытах все они оказывались измененными в той или иной степени; нормальных бластул с четкими границами бластомеров, как в контроле, среди них не было ни одной. Такие атипические бластулы к концу первых суток облучения начинают отмирать.

Очень наглядно выступает нарушение нормального дробления на срезах. При дроблении облученных икринок возникает бластоцель, но крыша поздней бластулы состоит из рыхло расположенных в 2—3 слоя, дезориентированных, резко отличающихся друг от друга по размерам бластомеров (рис. 2). В особенно крупных бластомерах можно было обнаружить большое количество ядер.

При обработке срезов по Фельгену в ядре оплодотворенной яйцеклетки в контроле ни в одном случае не обнаружено дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК). Лишь на стадии 12—16 бластомеров наблюдалась положительная реакция Фельгена в сформированных хромосомах на стадиях мета- и анафазы. После стадии 16 бластомеров ДНК обнаруживается в ядрах всех клеток независимо от митотического цикла. Количество ее в процессе дробления постепенно нарастает. Аналогичное явление наблюдали многие авторы⁽¹⁰⁻¹²⁾ при изучении развития различных животных. При этом наиболее интенсивно окрашиваются хромосомы, так же как и в тканевых клетках⁽¹³⁾.

В опытах с облучением 250 и 500 г нарастание количества ДНК происходит, как в контроле. При дозе 1000 г окрашиваемость ядер по Фельгену несколько слабее, чем в контроле. При этой дозе иногда происходят повреждения хромозом, склеивание их и неправильное распределение по полюсам ахроматидового веретена. К концу суток в некоторых бластулах, образовавшихся из облученных яиц, можно заметить начало образования дорзальной губы blastopora — смещение материала и возникновение небольшого углубления. Настоящей гастрюляции не происходит, и все эти бластулы в начале вторых суток начинают отмирать при явлениях отчетливо выраженного пикноза клеточных ядер.

У зародышей, облученных большими дозами рентгеновских лучей, ядра бластомеров при дроблении совершенно не окрашиваются до стадии поздней

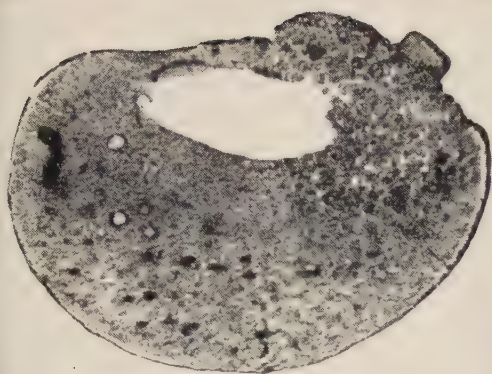


Рис. 1

Рис. 1. Облучение дозой 25000 г. Бластула через 26 час. после облучения. Нарушение нормального дробления. Выступающий бластомер в виде выроста. Вздутые ядра, окрашенные Фольгену. Ок. 5, об. 8

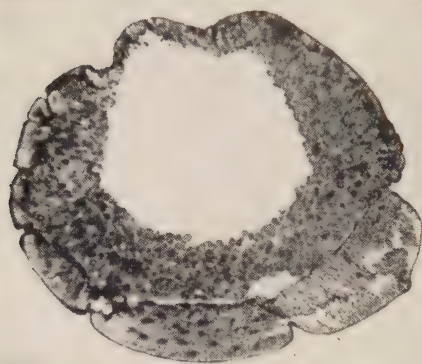


Рис. 2

Рис. 2. Облучение дозой 25000 г. Бластула через 24 часа после облучения. Нарушение нормального дробления. Видны различные по величине бластомеры и среди них крупные многоядерные бластомеры. Ок. 5, об. 8

К статье В. В. Ляхович, стр. 137

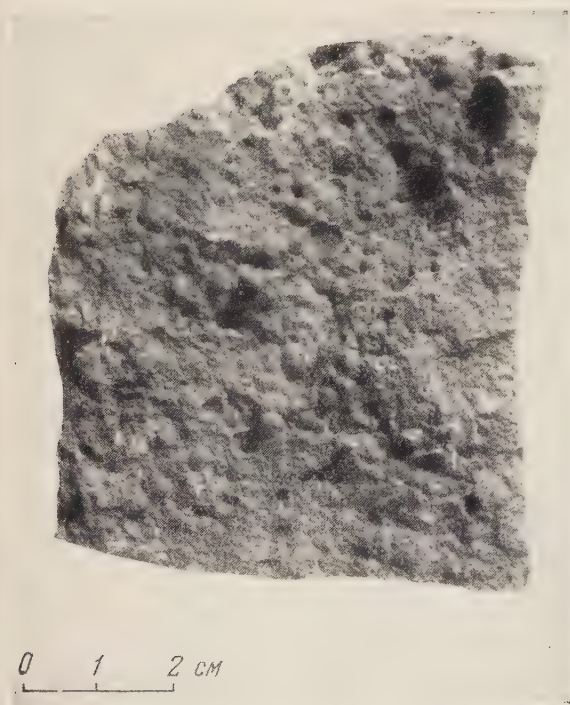


Рис. 1

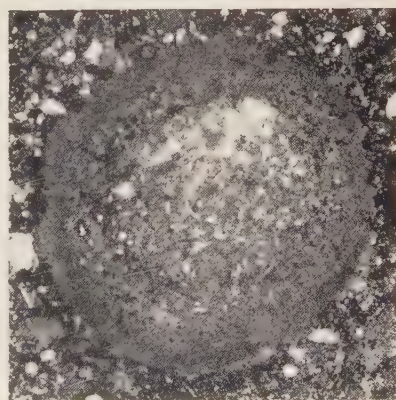


Рис. 2

Рис. 1. Пизолитовый туф; р. Н. Тунгуска

Рис. 2. Форма и concentрическое сложение отдельного пизолита. 46×

бластулы. При окраске ядерными красителями они остаются пустыми светлыми пузырьками, реакция Фельгена в них отрицательна. В интеркинезе ядро имеет нечетко выраженную оболочку и совершенно бесцветное гомогенное содержимое. Наличие оболочки у ядра выявляется по распределению пигмента, который находится вне его, по периферии оболочки. Такие бесцветные ядра делятся, при этом возникает ахроматиновое веретено. Образуются центросферы, по лучам которых характерно распределяются зернышки пигмента. По данным некоторых авторов (^{2, 9}), даже очень большие дозы рентгеновских лучей не оказывают повреждающего воздействия на образование ахроматиновых веретен в дробящихся яйцеклетках. В процессе дробления бесцветное и бесструктурное содержимое ядра распределяется по полосам веретена, происходит «ахромозомный» митоз по Дальку и Симону. В больших бластомерах наблюдаются обычно многочисленные фигуры митозов, часто многополюсные митозы. Образование многополюсных митозов при лучевом воздействии в различных клетках наблюдали многие исследователи. Многоядерные бластомеры возникают, очевидно, благодаря кариотомии без последующей плазмотомии.

Отсутствие окрашиваемости по Фельгену в дробящихся, облученных большими дозами яйцеклетках дало возможность говорить о подавлении синтеза ДНК (^{14, 15}).

При микроскопическом исследовании срезов многоклеточных поздних бластул (18—20 час. после начала развития), полученных из яиц, облученных большими дозами, нами было обнаружено, что ядра отдельных бластомеров дают положительную реакцию Фельгена. На каждом срезе на этой стадии дробления удавалось найти среди массы клеток с неокрашенными ядрами один или два бластомера с окрашенным ядром. В таких ядрах окрашивается или очень нежная тоненькая сеточка или компактное гомогенное тельце. Через 24—26 час. после начала дробления число окрашенных ядер возрастает. К этому времени в крупных многоядерных бластомерах встречаются большие, сильно увеличенные в размерах ядра. Во многих из них особенно заметно окрашивание.

При облучении большими дозами (7000 г и выше) через 24 часа после начала развития обнаруживаются явные признаки гибели облученных зародышей. Это выражается в слиянии бластомеров, исчезновении границ между ними, появлении в протоплазме клеток больших вакуолей; кроме того, сам зародыш увеличивается в размере, очевидно, вследствие набухания. Появление окрашиваемости по Фельгену в отдельных бластомерах, возможно, связано с наступлением гибели зародыша. Следует указать, что усиление окрашиваемости ядер наблюдается и у зародышей в контроле при их спонтанной гибели.

Появление окрашенных ядер в отдельных бластомерах поздних бластул после облучения оплодотворенных яиц большими дозами лучей позволяет говорить о происходящем синтезе ДНК. Окрашенные ядра появляются к моменту начала отмирания зародыша, поэтому трудно себе представить, что именно в это время происходит синтез ДНК. Проще допустить, что синтез, возможно, сильно подавленный, происходил на протяжении всего процесса дробления, но в течение первых 20—24 час. после облучения ДНК по Фельгену не обнаруживалась, так как находилась, вероятно, в деполимеризованной форме.

Полученные нами наблюдения можно сопоставить с высказываниями других исследователей. Так, например, Тейлор, Гринштейн и Холландер (¹⁶), изучая действие рентгеновских лучей на ДНК, пришли к выводу, что под влиянием облучения происходит деполимеризация и уменьшение ее вязкости на протяжении 18—20 час. после их воздействия. Сходное представление высказали Харрингтон и Коца (¹⁷), которые считают, что рентгеновские лучи не разрушают ДНК, но вызывают ее деполимеризацию. Отсутствие окрашиваемости они связывают не с уменьшением количества ДНК, а с возрастающей под влиянием облучения дисперсностью.

На основании изложенного материала можно сказать, что рентгеновские лучи при испытанных дозах не подавляют дробления, но при воздействии больших доз (7000 г и выше) происходит некоторое замедление дробления и различные существенные его нарушения. Степень нарушения дробления зависит от величины дозы. Гибель зародыша наблюдается на стадии поздней бластулы.

В процессе дробления необлученных яиц (контроль), а также и облученных малыми дозами (250—1000 г) происходит накопление ДНК в ядрах. При облучении большими дозами (7—25000 г) до многоклеточной бластулы в ядрах бластомеров не наблюдается окрашивания по Фельгену. В многоклеточных бластулах, полученных из яиц, облученных большими дозами, через 20—24 часа в отдельных бластомерах появляются фельген-положительные ядра, что также позволяет говорить о синтезе ДНК в течение дробления, а не о полном его блокировании при воздействии рентгеновских лучей.

Действие рентгеновских лучей на деление клеток при дроблении яйца лягушки резко отличается от их воздействия на процессы деления тканевых клеток у того же объекта.

Первый Ленинградский медицинский институт
им. И. П. Павлова

Поступило
27 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ O. Hertwig, Arch. f. mikr. Anat., **77**, 2 (1911). ² A. Dalcq, S. Simon, Protoplasma, **14**, 497 (1932). ³ R. Rugh, J. of Cell. and Comp. Physiol., **43**, 39 (1954). ⁴ Я. Шехтман, Сов. рентгенол., **1** (1934). ⁵ В. А. Блинов, ДАН, **74**, № 2, 401 (1950). ⁶ Г. С. Стрелин, Вестн. рентгенол. и радиол., **13** (1934). ⁷ Б. Л. Астауров, Журн. общ. биол., **8**, 6, 421 (1947). ⁸ G. Hertwig, Str. Therap., **21**, 821 (1920). ⁹ R. Briggs, E. Green, T. King, J. Exp. Zool., **116**, 3, 455 (1951). ¹⁰ D. Bodenstein, A. Kondritzer, J. Exp. Zool., **107**, 1, 109 (1948). ¹¹ P. S. Chen, Experimentia, **5**, 212 (1954). ¹² S. Ludwig, Kurt, Arch. Biol., **65**, 1, 135 (1954). ¹³ Л. Б. Левинсон, ДАН, **58**, № 9, 339 (1947). ¹⁴ J. Mitchell, Brit. J. Radiol., **16**, 339 (1943). ¹⁵ И. Е. Эльпинер, Усп. совр. биол., **34**, 2 (5) (1952). ¹⁶ R. Taylor, J. Greenstein, A. Hollander, Science, **105**, No. 2723, 263 (1947). ¹⁷ N. Harrington, R. Koza, Biol. Bull., **101**, 2, 138, (1951).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. П. ВАСИЛЬЕВ

**ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФфуЗИИ МЕТОДОМ
НЕПРЕРЫВНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ**

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 18 IV 1956)

В различных задачах электроники часто необходимо бывает измерять диффузионные характеристики для таких металлов, как барий, стронций и кальций, которые быстро окисляются на воздухе, поэтому приходится проводить все измерения в вакууме и даже в высоком вакууме. Известные методы измерения коэффициентов диффузии требуют или трудоемкой, а часто и невозможной, операции снятия слоев ^(1,2); другие методы требуют знания первоначальной активности I_0 ^(3,4). Измерение первоначальной активности для указанных выше элементов затруднено, так как требует помещения препарата в воздух. Поэтому нами была разработана методика, позволяющая измерять коэффициенты диффузии, не вынимая образец из вакуумного прибора.

Сущность метода заключается в следующем. Если на образец нанесен бесконечно тонкий слой радиоактивного вещества, то для полубесконечного тела распределение концентрации дается уравнением ⁽⁵⁾

$$C(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt} \quad (1)$$

Интегральная активность образца

$$I = I_0 e^{z^2} (1 - \operatorname{erf} z), \quad (2)$$

где $z = \sqrt{\mu^2 Dt}$. Здесь мы считаем, что функция поглощения представляется в виде экспоненты.

Если образец помещен в защитную оболочку, которая позволяет вести одновременно диффузионный прогрев и счет активности, то за некоторый весьма малый промежуток времени активность образца будет пропорциональна его интегральной активности и промежутку времени, т. е.

$$dE(t) = kI dt, \quad (3)$$

где k — коэффициент счета. Общая активность образца за время диффузионного прогрева t будет равна

$$E(t) = \int_0^t kI dt. \quad (4)$$

Общая активность образца за такое же время, но без диффузионного прогрева напишется аналогично:

$$E_0(t) = \int_0^t kI_0 dt. \quad (5)$$

Из формул (2), (4) и (5) получим для отношения активностей выражение

$$\frac{E(t)}{E_0(t)} = \frac{\int_0^t e^{z^2} (1 - \operatorname{erf} z) dt}{\int_0^t dt}.$$

Разложив интеграл ошибок в ряд:

$$\operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-z^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2^k z^{2k+1}}{(2k+1)!!}$$

и интегрируя почленно, получим

$$\frac{E(t)}{E_0(t)} = \frac{1}{z^2} \left[e^{z^2} (1 - \operatorname{erf} z) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} z - 1 \right]. \quad (6)$$

Для $z < 0,3$ можно, разложив интеграл ошибок и экспоненту в ряд и ограничившись двумя первыми членами, значительно упростить полученное выражение:

$$\frac{E(t)}{E_0(t)} = 1 - \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \mu \sqrt{D} \sqrt{t}, \quad (7)$$

откуда легко определить коэффициент диффузии по тангенсу угла наклона. Ошибка при таком упрощении не превышает 1%.

Метод проверялся исследованием самодиффузии серебра. Пластины серебра размером $12 \times 10 \times 0,04$ для предохранения от коробления заваривались по краям никелевой полоской. После этого пластины монтировались в специальном вакуумном приборе, подвергались отжигу при 850°C в течение 1 часа, и затем на них напылялось пятно радиоактивного серебра толщиной менее 1μ .

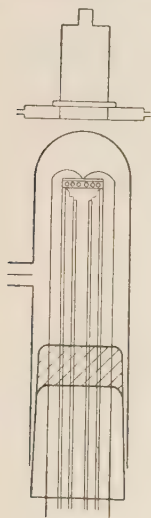


Рис. 1

Далее каждый образец монтировался в вакуумном приборе для проведения диффузионного отжига (см. рис. 1). Прибор изготавливался из стекла нонекс, диаметр его составлял 60 мм, а длина 350—400 мм. На вольфрамовых держателях укреплялась никелевая коробочка с изолированным подогревателем, который обеспечивал быстрое и равномерное нагревание образца. Нагрев проводился стабилизированным током при четырех температурах: 1010; 967; 950 и 930°K . При температурах выше 1030°K начинало сказываться испарение. Для измерения температуры применялась никель-молибденовая термopара диаметром 64—70 μ , измерение осуществлялось потенциометрическим методом. Выводы термopары устраивались в верхней части шлифа, чтобы не возникало паразитных термо-эдс в месте соединения термopары с вольфрамовыми выводами. Ошибка в поддержании и определении температуры не превышала $\pm 3^\circ$. Шлиф смазывался замазкой Рамзая, вакуум

получался двумя спаренными диффузионными насосами и достигал 2×10^{-6} — 2×10^{-7} мм рт. ст.

Торцовый счетчик прикреплялся к латунной коробке, охлаждаемой водой, чтобы устранить нагрев счетчика. В середине коробки имелось сквозное отверстие, через которое радиоактивное излучение попадает в счетчик. Чтобы тепловое излучение не нагревало слюды счетчика и этим не искажало результатов измерений, отверстие коробки прикрывалось алюминиевой фольгой толщиной 2,7 мг/см². Снаружи счетчик закрывался свинцовой защитой толщиной 5 см. Температура счетчика контролировалась специальной термopарой.

Толщина нижней части колбы составляла 30—40 мг/см², поэтому самая мягкая β -компонента Ag^{110} полностью поглощалась стеклом. Коэффициент линейного поглощения на β -компоненты с энергией 0,53 Мэв измерялся непосредственно на установке и был равен $\mu = 227 \text{ см}^{-1}$. Более жесткое β -излучение и γ -излучение относились к фону.

На рис. 2 приведены кинетические кривые для самодиффузии серебра. Они хорошо укладываются в прямые линии, за исключением начальной части. Специальные опыты показали, что искривление в начале прямых не

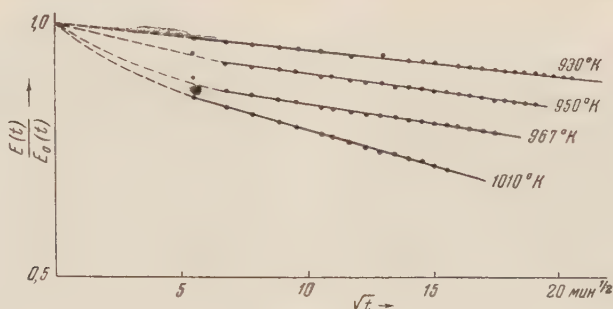


Рис. 2

вызвано деформацией пластины при нагреве. Из этих данных найдены коэффициенты диффузии, которые приведены в табл. 1. По этим данным

Таблица 1

Т-ра в °К	1010	967	950	930
D в см ² /сек	$1,01 \cdot 10^{-10}$	$3,16 \cdot 10^{-11}$	$2,49 \cdot 10^{-11}$	$1,28 \cdot 10^{-11}$

методом наименьших квадратов построена температурная зависимость для коэффициентов самодиффузии серебра, которая выражается формулой

$$D = 2,78 \exp(-48100/RT) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Общая ошибка в определении коэффициентов диффузии равна 35—38%. Основные ошибки вызваны ошибками в измерении счета из-за наличия большого γ -фона и необходимостью определять коэффициент поглощения μ . Если применять чистые β -излучатели, а также применить абсорбционные методы, позволяющие обходиться без знания функции поглощения (^{4,6}), то ошибку можно значительно снизить. Метод применим для исследований, связанных с вакуумом, для исследования влияния механических напряжений на диффузию и др.

Среднеазиатский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступило
14 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. М. Зазрубский, Изв. АН СССР, сер. физ., 6, 903 (1937). ² П. Л. Грузин, ДАН, 86, № 2, 289 (1952). ³ J. Steigman, W. Shockley, F. Nix, Phys. Rev., 56, 13 (1939). ⁴ В. М. Голиков, В. Т. Борисов, Зав. лаб., № 7, 824 (1955). ⁵ Р. Беррер, Диффузия в твердых телах, ИЛ, 1948. ⁶ А. А. Жуковский, В. А. Геодакян, ДАН, 102, № 2, 301 (1955).

Р. И. ГАРБЕР, И. А. ГИНДИН, В. С. КОГАН и академик АН УССР Б. Г. ЛАЗАРЕВ

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОВ

Известно, что в кристалле при пластическом деформировании накапливаются остаточные микронапряжения, приводящие к появлению избыточной потенциальной энергии кристаллической решетки (скрытой энергии деформации). Величина этой энергии зависит от температуры, при которой осуществляется деформация, и особенно велика в случае наклепа в условиях глубокого охлаждения (¹).

Повышение температуры предварительно наклепанных кристаллов сопровождается процессами отжига и рекристаллизации. Температурный порог рекристаллизации не является стабильной характеристикой вещества и весьма чувствителен к чистоте и степени деформации (²⁻⁴). В литературе имеются данные о восстановлении, при отогреве до комнатной температуры, первоначальных физических свойств: сверхпроводимости (^{5,6}), электропроводимости (^{7,8}) и др., сравнительно тугоплавких металлов, наклепанных при низких температурах. Эти данные позволяют предположить, что в случае низкотемпературного наклепа порог рекристаллизации значительно снижается, и уже нагрев до комнатной температуры вызывает рекристаллизационные процессы даже у металлов с относительно высокой температурой плавления.

Настоящая работа была предпринята с целью прямого наблюдения изменения микроструктуры технического железа (0,03%С) и никеля, деформированных при температуре жидкого азота. Как известно, деформация железа при низких температурах осуществляется путем скольжения (⁹) и двойникования (^{10,11}), а никеля — только путем скольжения, чем и объясняется его значительная пластичность в этих условиях (¹²). Выбор железа и никеля в качестве объектов исследования позволил выяснить роль основных видов пластической деформации — двойникования и скольжения — в создании неоднородностей кристаллической решетки при деформировании и в осуществлении процессов рекристаллизации, обусловленных этими неоднородностями. Исследовались мелкозернистые образцы со средним поперечником зерна 25—30 μ и крупнозернистые образцы с поперечником зерна 100—200 μ , полученные из исходных заготовок дополнительной механической и термической обработкой. Деформация осуществлялась либо путем прокатки в вальцах, позволявших производить обжатие от 5 до 60% при температуре жидкого азота, либо продавливанием стального закаленного шарика сквозь неподвижную тонкостенную трубку, находящуюся в жидком азоте. Степень деформации трубки изменялась от 5 до 14%. Образцы подвергались рентгеноструктурному анализу: а) в исходном состоянии, б) непосредственно после деформации в жидком азоте без отогрева до комнатной температуры; в) после 10—12-часового отжига при комнатной температуре. Рентгенограммы снимались с одного и того же места образца методом обратной съемки на острофокусной рентгеновской трубке (¹³) с железным анодом. Параллельно велось металлографическое изучение структуры образцов. Поверхность травленных шлифов

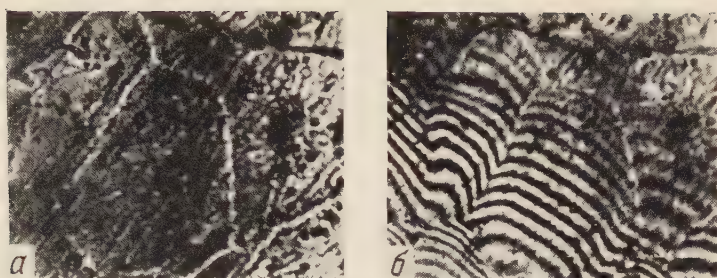


Рис. 1. Микроструктура (а) и микроинтерферометрическая картина (б) поверхности шлифа железа после низкотемпературной рекристаллизации. Белые границы — границы новых зерен, черные границы — границы зерен исходной структуры. На микроинтерферометрической картине видны изломы интерференционных линий на границах новых зерен. $130\times$

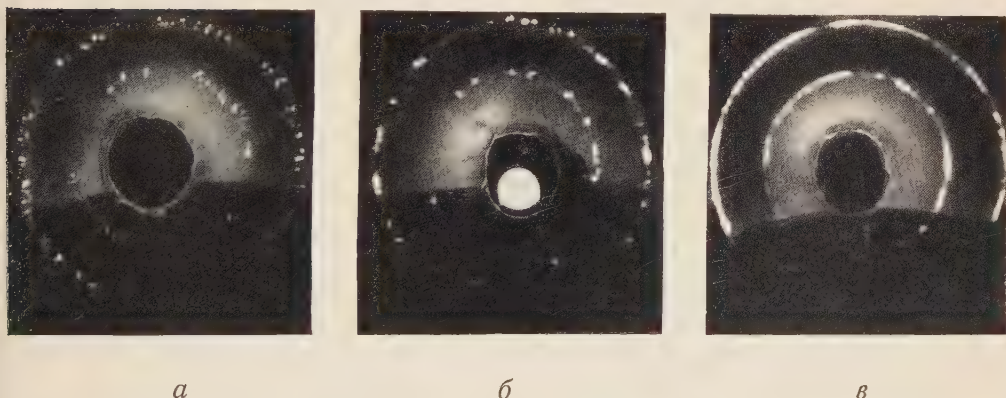


Рис. 2. Обратные рентгенограммы образца никеля: а — исходная структура; б — непосредственно после прокатки на 10% в жидком азоте (съемки при -196°); в — после 12-часового отжига при 20°

рассматривалась и фотографировалась на микроинтерференционном микроскопе МИИ-4.

У железа и никеля, деформированных при температуре жидкого азота, обнаруживается после нагрева до 20° измельченные структуры. Металлографический и рентгеновский анализ указывают на рекристаллизационный характер наблюдаемого измельчения. Следовательно, эти металлы, имеющие в условиях обычной механической обработки высокий порог рекристаллизации ($450\text{--}600^\circ$) ⁽¹⁴⁾, в случае низкотемпературной деформации рекристаллизуются с большой скоростью уже при нагреве до комнатной температуры. Для примера на рис. 1 а приведена микрофотография структуры крупнозернистого железа после деформирования продавливанием в жидком азоте на 8,4% и выдержки 14 час. при комнатной температуре. Белые границы — это границы вновь образовавшихся зерен; новые зерна имеют поперечник в среднем в 4 раза меньший, чем поперечник исходного зерна. Одновременно видны темные границы зерен исходной структуры, сохранившиеся, повидимому, из-за малой скорости диффузии при низких температурах примесей, локализованных на старых границах. Новые границы во многих местах пересекают границы исходных зерен. Травление образцов, отполированных до деформации, привело к появлению изломов интерференционных линий на новых границах при полном отсутствии изломов на границах прежних зерен (рис. 1 б). Продавливанием в жидком азоте в образце создается текстура деформации, разрушающаяся последующим отогревом до комнатной температуры. Подобный же характер изменения структуры имеют железные образцы и после прокатки в жидком азоте, только степень измельчения в этом случае больше, чем при продавливании; так, например, 10% обжатие прокаткой вызывает 8—9-кратное измельчение структуры. На образцах никеля можно проследить развитие процесса рекристаллизации во времени; травление сразу же после прокатки в жидком азоте выявляет на поверхности образцов следы полос скольжения. После 2-часовой выдержки при 20° у аналогичным образом обработанных образцов полосы скольжения отсутствуют, т. е. процесс рекристаллизации уже прошел. Особенно отчетливо видна рекристаллизация мелкозернистого никеля по рентгенограммам рис. 2.

Степень измельчения железа и никеля после низкотемпературного наклепа и отогрева до 20° зависит от величины зерна исходной структуры и степени деформации. При одинаковой деформации относительная величина измельчения у крупнозернистых образцов больше, чем у образцов с мелким исходным зерном.

Для образования микроискажений при низких температурах существенны начальные стадии деформирования, когда работа внешних сил почти полностью переходит в скрытую энергию деформации. Дальнейший наклеп не приводит к существенному росту скрытой энергии ⁽¹⁵⁾. Этим, повидимому, объясняется то, что основной эффект измельчения структуры железа и никеля после низкотемпературной рекристаллизации наблюдается при малых степенях деформации; например, у крупнозернистого никеля после обжатия на 15—20%, у мелкозернистого никеля — после обжатия на 5—10%, у железа после обжатия на 5—15%. Увеличение степени деформации железа и никеля до 30% и выше приводит лишь к усилению текстуры, сохраняющейся в этом случае и после рекристаллизации. Уменьшение величины зерна структуры железа и никеля в результате деформации в жидком азоте на 5—15% и последующего отжига при комнатной температуре соответствует такому рекристаллизационному измельчению, которое обычно получается при более значительных деформациях (50—60%).

Деформация продавливанием в жидком азоте железных трубок сопровождается образованием микропор. Эта микропористость появляется, начиная с 8% деформации, и особенно заметна у крупнозернистых образцов с величиной зерна, сравнимой с толщиной стенки трубки. Наличие ми-

кропористости определялось по протеканию чистого водорода (¹⁵) сквозь стенки деформированного образца. Оказалось, что при температуре —196° пористость не меняется со временем; после отогрева до комнатной температуры протекание водорода происходит со все убывающей скоростью и полностью прекращается после 2—3-часовой выдержки при 20°, что свидетельствует о процессе залечивания микропор.

Появление кропористости при низкотемпературной обработке железа можно, вероятно, связать с механическим двойникованием и образованием систем пересекающихся двойников (¹⁶). В пользу такого предположения говорит отсутствие кропористости у крупнозернистых образцов железа, деформированных при комнатной температуре, и у образцов никеля после прокатки при —196 или 20°, т. е. когда деформация осуществлялась чистым скольжением. Залечивание микропор у крупнозернистого железа, наклепанного в жидком азоте,— результат диффузионных процессов, протекающих достаточно интенсивно уже при отогреве до комнатной температуры.

Во всех случаях низкотемпературной рекристаллизации, наблюдавшихся в настоящей работе, имела место деформация путем образования полос скольжения или в чистом виде (никель) или в сочетании с двойникованием (железо). Это позволяет считать, что основные искажения в кристалле, приводящие к последующей рекристаллизации, вызваны именно скольжением. В самом деле, аустенитная сталь ЭИ-211 (Cr 22%, Ni 15%), деформирующаяся только двойникованием и устойчивая в аустенитном состоянии в условиях низкотемпературной обработки, не рекристаллизуется, и двойники, возникшие при деформации в жидком азоте, сохраняются после отогрева до комнатной температуры.

Таким образом, низкотемпературная рекристаллизация хорошо активируется, когда наклеп связан с образованием полос скольжения. При механическом двойниковании не обнаруживается никаких следов рекристаллизации при комнатной температуре даже в тех случаях, когда при низкой температуре видны густые системы пересекающихся двойниковых прослоек (например, при 14% деформации аустенитной стали). Очевидно, двойникование, в противоположность скольжению, не связано с накоплением заметных количеств скрытой энергии деформации.

Физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
5 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Хоткевич, Д. Ф. Чайковский, В. В. Зашквара, Физ. металлов и металловед., **1**, 206 (1955). ² А. А. Бочвар, Н. Е. Меркурьев, Цветн. металлы, **4**, 495 (1930). ³ В. И. Иверонова, С. Кузьмин, В. Милуков, ЖЭТФ, **13**, 214 (1943). ⁴ Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн и др., Физическое металловедение, 1955, стр. 475. ⁵ Б. Г. Лазарев, А. А. Галкин, ДАН, **37**, 107 (1942). ⁶ В. И. Хоткевич, Докторская диссертация, Харьков, 1953. ⁷ J. Molenaar, W. Aarts, Nature, **166**, 482 (1950). ⁸ M. Druyvesteyn, J. Maninveld, Nature, **168**, 868 (1951). ⁹ Р. И. Гарбер, И. А. Гиндин, М. Г. Константиновский, ЖТФ, **23**, 2126 (1953). ¹⁰ В. Л. Кирпичев, Вестн. общ. технологов, **21**, 92 (1914). ¹¹ W. Fahnenhorst, E. Schmid, Zs. f. Phys., **78**, 383 (1932). ¹² В. И. Костенец, ЖТФ, **16**, 515 (1946). ¹³ Б. Я. Пинес, Острофокусные рентгеновские трубки, М., 1955. ¹⁴ И. Л. Рогельберг, Е. С. Шпичинецкий, Диаграммы рекристаллизации металлов и сплавов, 1950. ¹⁵ Б. В. Дерягин, ДАН, **53**, № 7, 627 (1946). ¹⁶ G. Rose, Berlin Acad. Ber., 57 (1868).

Ю. Т. СТРУЧКОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДИБЕНЗОИЛФЕРРОЦЕНА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 28 III 1956)

Расчет методом молекулярных орбит (¹) и некоторые экспериментальные факты (²) указывают на взаимное вращение пятичленных ядер в молекуле ферроцена вокруг оси симметрии пятого порядка (прямая, проходящая через атом железа и перпендикулярная плоскостям пятичленных ядер). Минимум потенциальной кривой такого внутреннего вращения отвечает антипараллельной взаимной ориентировке пятичленных ядер, т. е. centrosимметричной конфигурации молекулы ферроцена. Действительно, в кристалле ферроцена молекула имеет именно эту энергетически выгодную конфигурацию (²). Внутреннее вращение уменьшает число теоретически возможных изомеров замещенных производных ферроцена, так как замещенные в разных пятичленных кольцах изомеры положения оказываются эфемерными поворотными изомерами. Для дипроизводных (замещенных в разных кольцах) ферроцена возможны три поворотных изомера (см. рис. 1).

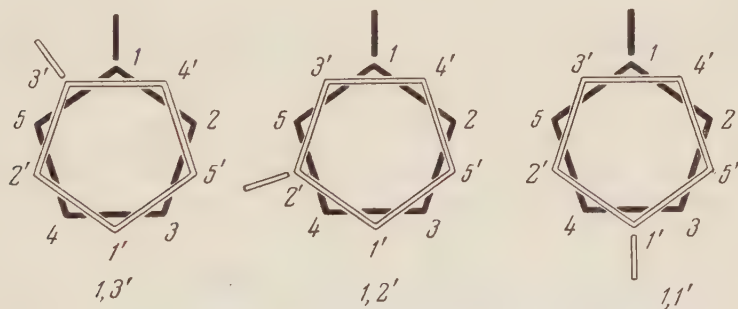


Рис. 1. Поворотные изомеры дизамещенного (в разных ядрах) ферроцена

1,3'-изомер наименее выгоден из-за пространственных затруднений между заместителями. 1,1'- и 1,2'-изомеры в отношении пространственных затруднений равноценны. Если в кристаллах дипроизводных ферроцена будут наблюдаться обе эти конфигурации, то, следовательно, взаимное влияние между ядрами настолько мало, что оно легко преодолевается стремлением к плотной упаковке. Если же систематически будет обнаруживаться лишь одна из этих конфигураций, то очевидно ориентирующее влияние между пятичленными кольцами ферроценового ядра.

Подходящими объектами для детального рентгеноструктурного исследования являются хорошо кристаллизующиеся дибензоилферроцен и диацилферроцены, синтезированные А. Н. Несмеяновым и Н. А. Волькенау (³).

Кристаллы дибензоилферроцена (иглы рубиново-красного цвета, вытянутые вдоль оси *c*) получены из раствора в петролейном эфире. Рентгенографическое исследование проведено на неотфильтрованном медном излучении

методами качания и фотографирования обратной решетки. Параметры элементарной ячейки: $a = 11,69 \pm 0,02$ Å; $b = 25,36 \pm 0,05$ Å; $c = 6,27 \pm 0,01$ Å; $\beta = 90^\circ \pm 1^\circ$; объем ячейки $V = 1859$ Å³; молекулярный вес $M = 394,3$; плотность $\rho = 1,40$ г/см³; число молекул в ячейке $n = 3,93$ (4); рентгеновская плотность $\rho_p = 1,41$.

Систематические погасания отражений приводят к пространственной группе $P2_1/n$; следовательно, молекулы занимают общее положение. На камере фотографирования обратной решетки получены развертки нулевой, первой и второй слоевых линий при вращении вокруг оси c ; общее число отражений 1056. Интенсивности отражений оценены визуально и пересчитаны в F^2_{hkl} с учетом только фактора Лоренца и поляризационного.

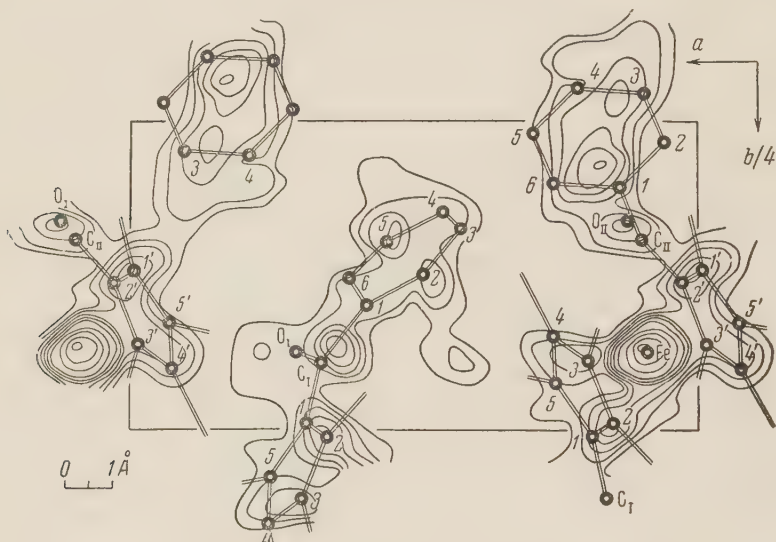


Рис. 2. Проекция ab электронной плотности кристалла дибензоилферроцена. Положения атомов нанесены по результатам расшифровки трехмерного ряда межатомных векторов

Расшифровка структуры начата с построения двумерного ряда межатомных векторов $P(x, y)$, выявившего атом железа. Затем был рассчитан двумерный ряд электронной плотности $\rho(x, y)$, показанный на рис. 2; знаки структурных амплитуд F_{hko} определены по координатам атома железа. Этот ряд, помимо атома железа, выявил области положительной электронной плотности, в которых должны располагаться атомы углерода и кислорода. Определение положений этих атомов было проведено расчетом трехмерного ряда межатомных векторов $P(x, y, z)$ и расшифровкой его инвертированием в псевдоцентре симметрии, отвечающем одиночному максимуму Fe—Fe. Этим способом удалось выявить все атомы С и О, т. е. полностью расшифровать структуру. Различия опытных значений длин химически эквивалентных связей показывают, что точность исследования составляет около 0,03 Å.

Проекция структуры дибензоилферроцена на грань ab показана на рис. 3; в верхней части дана скелетная схема расположения молекул, в нижней — проиллюстрирована их весьма плотная упаковка (для «окантровки» молекул использованы обычные межмолекулярные радиусы).

Длины связей в молекуле приведены в табл. 1.

Найденные расстояния Fe—C = 2,05 Å и C—C = 1,41 Å в ферроценовом ядре хорошо совпадают с данными для самого ферроцена (2); ферроценовое ядро имеет ту же антипараллельную конфигурацию. Расстояние между плоскостями пятичленных ядер в молекуле составляет 3,32 Å. Эти ядра представляют собой плоские правильные пятиугольники со стороной

1,41 Å. Длины связей в бензоильных группах обычные; связь С—С между ферроценовым ядром и карбонильной группой имеет длину 1,51 Å.

Доказано, что бензоильные заместители присоединены к ядру в положениях 1 и 2' (см. рис. 2, где показаны теоретические положения замеща-

Таблица 1

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
Ядро ферроцена			
Fe—C ₁	2,05	C ₁ —C ₂	1,38
Fe—C ₂	2,04	C ₂ —C ₃	1,42
Fe—C ₃	2,06	C ₃ —C ₄	1,40
Fe—C ₄	2,07	C ₄ —C ₅	1,47
Fe—C ₅	2,04	C ₅ —C ₁	1,39
Fe—C ₁ '	2,09	C ₁ '—C ₂ '	1,38
Fe—C ₂ '	2,01	C ₂ '—C ₃ '	1,43
Fe—C ₃ '	2,06	C ₃ '—C ₄ '	1,42
Fe—C ₄ '	2,05	C ₄ '—C ₅ '	1,37
Fe—C ₅ '	2,05	C ₅ '—C ₁ '	1,45
Среднее	2,05±0,02	Среднее	141±0,03

Карбонильные группы

C ₁ —C _I	1,55	C—С в бензоильном ядре I 1,39±0,05
C ₂ —C _{II}	1,47	
C _I —O _I	1,20	
C _{II} —O _{II}	1,22	
C _I —C _{I,1}	1,53	C—С в бензоильном ядре II 1,38±0,04
C _{II} —C _{II,1}	1,54	

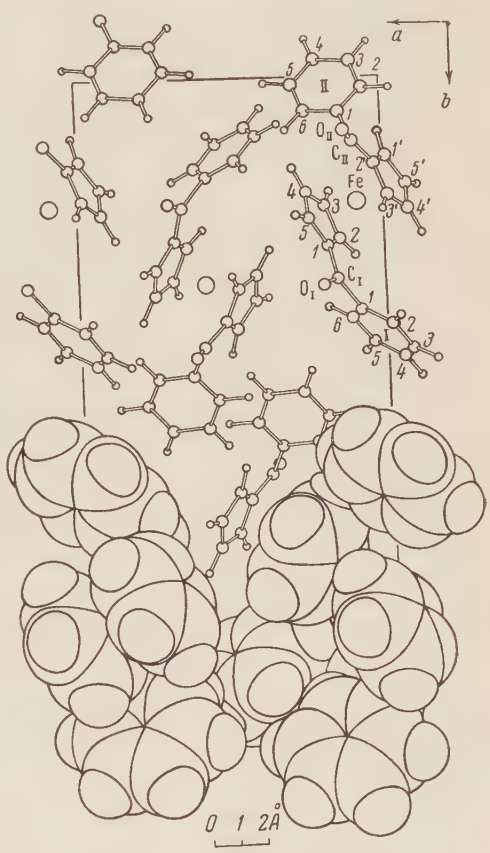


Рис. 3. Проекция *ab* структуры дибензоилферроцена

ющих атомов углерода для всех атомов ферроценового ядра). Таким образом, в кристалле молекула дибензоилферроцена имеет конфигурацию 1,2'-изомера (см. рис. 4). Существование поворотного 1,3'-изомера исключено из-за значительных пространственных затруднений между бензоильными остатками, которые существовали бы в его молекуле; centrosymmetric 1,1'-изомер, напротив, свободен от пространственных затруднений (рис. 1). Как правило, centrosymmetric молекулы сохраняют центр инверсии в кристалле; поэтому можно предполагать, что реализация в кристалле дибензоилферроцена 1,2'-конфигурации объясняется не только стремлением к плотнейшей упаковке, но и взаимным влиянием между пятичленными кольцами ферроценового ядра: 1,2'-конфигурация, повидимому, энергетически выгодна и в других агрегатных состояниях. Для уменьшения пространственных затруднений между атомами водорода, занимающими орто-положения пятичленного и бензоильного ядер, бензоильные ядра повернуты вокруг одинарных связей С—С примерно на 60° относительно плоскостей пятичленных колец.

Помимо полного рентгеноструктурного исследования дибензоилферроцена, были также определены элементарные ячейки и пространственные группы трех диацилферроценов (см. табл. 2).

Вещество	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β в °	<i>n'</i>	Простр. гр.
Диацетилферроцен	14,89	13,03	5,90	90	4	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i>
Дипропионилферроцен	13,40	5,80	37,92	—	8	<i>P</i> <i>bca</i>
Дибутirilферроцен	11,84	14,07	9,73	—	4	<i>Ab</i> <i>a</i>

Кристаллы этих трех членов гомологического ряда неизоморфны; поэтому подробному исследованию следует подвергнуть каждый из них. Интересно, что ячейка диацетилферроцена отличается от ячейки дибензоилферроцена только вдвое уменьшенным периодом *b*, но, согласно рис. 3, именно в этом направлении расположены присоединенные бензоильные остатки. Это заставляет предполагать, что молекула диацетилферроцена в кристалле также имеет 1,2'-конфигурацию. Молекула дибутirilферроцена занимает частное положение с симметрией *m* или 2; первому из них может отвечать только 1,2'-конфигурация, второму — любой из трех поворотных изомеров.

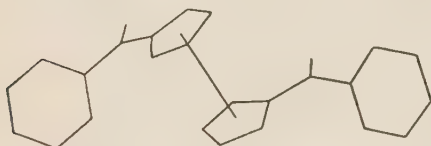


Рис. 4. Конфигурация молекулы дибензоилферроцена в кристалле

Автор выражает признательность проф. А. И. Китайгородскому за внимание и интерес к работе.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
27 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ J. D. Dunitz, L. E. Orgel, J. Chem. Phys., **23**, 954 (1955). ² P. L. Pauson, Quart. Rev., **9**, 391 (1955). ³ А. Н. Несмеянов, Н. А. Волькенау, ДАН, **107**, № 2 (1956).

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Т. Л. ХОЦАНОВА

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ХЛОРИДА И ИОДИДА
ДИФЕНИЛИОДОНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 28 III 1956)

Своеобразие химической природы иодониевых соединений, проявляющееся в реакциях свободно-радикального и гетеролитического распада молекул ^(1,2), представляет большой интерес и обусловлено, в частности, значительной полярностью связи галоид — галоид в галогенидах дифенилиодония ⁽³⁾. Задача предпринятого нами рентгеноструктурного исследования хлорида $(C_6H_5)_2 J - Cl$ и иодида $(C_6H_5)_2 J - J$ дифенилиодония состояла в установлении размеров и конфигурации молекулы в кристалле и в выяснении связи между ее структурой и химическими свойствами вещества.

Исследование кристаллов проведено на неотфильтрованном молибденом излучении методами качания и фотографирования обратной решетки. Кристаллы хлорида и иодида, представляющие собой пластинки, вытянутые вдоль оси *b*, изоморфны и изоструктурны (см. табл. 1).

Таблица 1

	$(C_6H_5)_2 J - Cl$	$(C_6H_5)_2 J - J$
<i>a</i> , Å	$20,81 \pm 0,06$	$22,08 \pm 0,10$
<i>b</i> , Å	$5,82 \pm 0,02$	$6,27 \pm 0,03$
<i>c</i> , Å	$20,26 \pm 0,06$	$20,42 \pm 0,08$
β	$102^\circ 34' \pm 30'$	$101^\circ \pm 1^\circ$
$\rho_{изм}$, г/см ³	1,7	—
$\rho_{рентг}$, г/см ³	1,76	1,95
<i>n</i>	8	8
Пространств. группа	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>

Таблица 2

Координаты атомов в Å

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
C ₁	3,80	—1,09	7,21	C ₁ '	1,61	0,34	8,50
C ₂	4,80	—2,08	7,50	C ₂ '	0,82	1,39	7,81
C ₃	4,83	—3,03	6,44	C ₃ '	—0,61	1,25	7,49
C ₄	3,89	—3,01	5,20	C ₄ '	—1,20	—0,02	7,87
C ₅	2,99	—1,92	4,93	C ₅ '	—0,37	—1,01	8,50
C ₆	2,89	—1,02	5,95	C ₆ '	1,04	—0,88	8,86
Центр тяжести ядра I	3,87	—3,80	6,21	Центр тяжести ядра I'	0,22	0,19	8,18
H ₂	5,52	—2,14	8,48	H ₂ '	1,21	2,37	7,65
H ₃	5,62	—3,81	6,67	H ₃ '	—1,31	1,99	6,94
H ₄	3,91	—3,76	4,46	H ₄ '	—2,30	—0,18	7,58
H ₅	2,31	—1,83	3,94	H ₅ '	—0,77	—1,98	8,74
H ₆	2,12	—0,18	5,75	H ₆ '	1,75	—1,62	9,35
				J	3,75	0,25	8,80
				Cl	6,90	0,37	9,29

построением трехмерного ряда межатомных векторов и расчетом проекции электронной плотности на грань *ac*. В этой проекции (рис. 1) достаточно отчетливо выявлены и бензольные ядра, что позволило ограничить число

Изоструктурность позволила ограничиться полным исследованием только хлорида; анализ структуры иодида проведен в естественном предположении равенства относительных координат в обеих структурах.

Координаты атомов найдены расчетом трехмерного ряда электронной плотности, причем знаки структурных амплитуд определены с учетом только тяжелых атомов (J и Cl), координаты которых были предварительно установлены

точек трехмерного ряда. Число членов ряда около 2000 (были получены развертки $h0l$, $h1l$, $h2l$, $h3l$, $h4l$, $h5l$). Точность определения координат

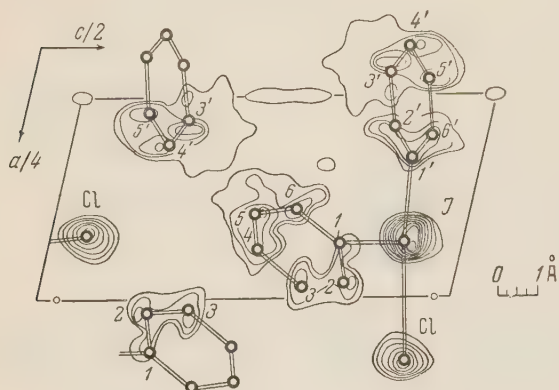


Рис. 1. Хлорид дифенилиодония. Проекция ac электронной плотности (условные единицы). Положения атомов нанесены по координатам из трехмерного ряда

мых друг на друга осями 2_1 . Все межмолекулярные расстояния, кроме одного сокращенного $C_4(II')H_5(VI) = 2,54$ Å, имеют обычные значения и приводят к общепринятым межмолекулярным радиусам: J 2,1 Å; C 1,8 Å; H 1,1 Å.

В кристалле молекула хлорида дифенилиодония имеет своеобразную Т-образную конфигурацию (рис. 3б) с валентными углами C_1-J-C_1 98° , C_1-J-Cl 87° и C_1-J-Cl 174° . Длины связей $C-C$ (1,40 Å) и $C-J$ (2,08 Å) обычные; напротив, расстояние $J-Cl$, равное 3,08 Å, существенно больше длины ковалентной связи (2,35 Å). Атом Cl отстоит от плоскости C_1JC_1 только на 0,17 Å. Напротив, бензольные ядра выведены из нее поворотом вокруг связей $C-J$ (ядро I на 41° , ядро I' на 71°), что позволяет практически устранить пространственные затруднения, которые существовали бы в целиком копланарной Т-образной модели (рис. 3б). Стремление к устранению пространственных затруднений приводит также к некоторому искажению валентных углов атомов C_1 и C_1' .

атомов углерода (установленная по нарушению копланарности бензольных ядер) составляет 0,03 Å, для тяжелых атомов 0,01 Å. Координаты атомов водорода рассчитаны в обычных предположениях ($C-H = 1,08$ Å, связь $C-H$ расположена в плоскости бензольного ядра и направлена вдоль его диагонали).

Проекция структуры на грань ac приведена на р. 2; здесь же указаны кратчайшие межмолекулярные расстояния. Упаковку удобно рассматривать как совокупность слоев, параллельных ac и накладывае-

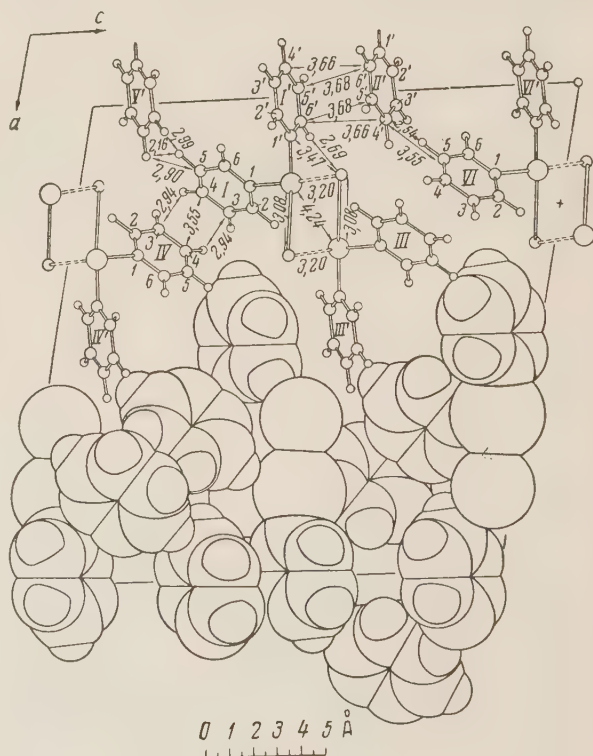
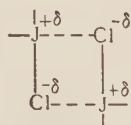


Рис. 2. Проекция структуры хлорида дифенилиодония на грань ac . Внизу показана упаковка молекул, ограниченных межмолекулярными радиусами

Согласно квантовой химии, переход атома иода в трехвалентное состояние обусловлен возбуждением $5p \rightarrow 5d$ или $5p \rightarrow 6s$. Поэтому трехвалентный иод образует три σ -связи за счет гибридных dp^2 - или sp_2 -орбит, что соответствует копланарной симметричной тригональной валентной конфигурации (рис. 3 а). Однако связь J—Cl сильно полярна, это проявляется в тесной ассоциации молекул в кристалле, подобной димеризации карбоновых кислот:



Молекулы объединяются в пары у центров симметрии $1/4 \ 1/4 \ 0$ (рис. 4). Стремление к ассоциации приводит к существенной деформации молекулы:

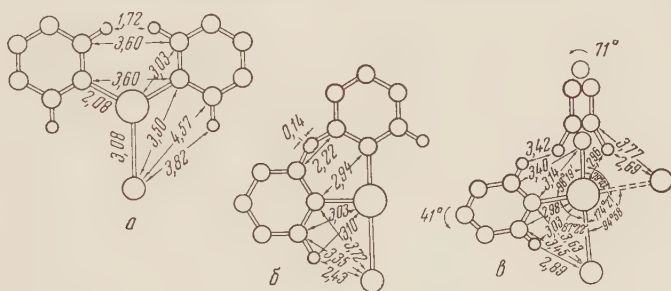


Рис. 3. Три модели молекулы: а — копланарная тригональная, б — копланарная Т-образная, в — реальная конфигурация в кристалле

происходит не только искажение валентных углов с переходом от тригональной к Т-образной конфигурации, но и значительное выравнивание внутри межмолекулярного расстояний J—Cl. Первое из них растянуто от 2,35 до 3,08 Å, второе сокращено от 3,9 до 3,20 Å. В структуре иодида дифенилиодония выравнивание расстояний J—J оказывается еще более полным;⁸ внутримолекулярное растянуто от 2,66 до 3,29 Å, межмолекулярное сокращено от 4,2 до 3,34 Å. Вполне возможно существование димеров не только в кристалле, но и в растворе (неполярных растворители).

Т-образная конфигурация была установлена ранее⁽⁴⁾ в структуре фенилиодидхлорида $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{JCl}_2$, причем и здесь она объясняется стремлением молекул к ассоциации, проявляющейся в сокращении межмолекулярного расстояния J—Cl. В этой структуре ассоциация приводит не к димерам, а к бесконечным спиральным цепочкам молекул вокруг осей 2_1 . Ранее было принято выводить Т-образную валентную конфигурацию трехвалентного иода из конфигурации тригональной бипирамиды пятивалентного иода. Анализ структур галогенидов дифенилиодония обнаруживает формальный характер такого подхода: Т-образная конфигурация возникает в результате ассоциации в кристалле и не отвечает какому-то особому случаю образования чистых или гибридных орбит. Более общие заключения о характере связей в ониевых соедине-

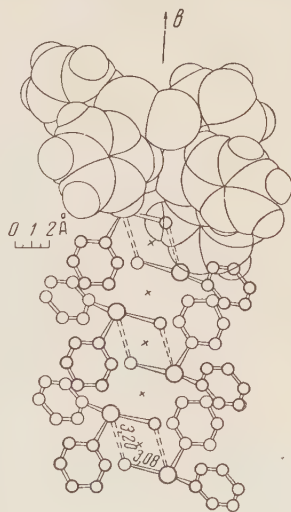


Рис. 4. Колонка молекул, ассоциированных в пары

ниях станут возможными после расшифровки структур борфторида дифенил-иодония, а также хлорониевых и бромониевых солей.

Автор выражает благодарность проф. А. И. Китайгородскому за внимание и интерес к работе.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
27 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

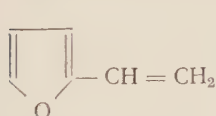
¹ Л. Г. Макарова, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, **1945**, № 6, 617. ² H. J. Lucas, E. R. Kennedy, C. A. Wilmot, J. Am. Chem. Soc., **58**, 157 (1936). ³ W. V. Medlin, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1026 (1935). ⁴ E. M. Archer, T. G. D. van Schalkwyk, Acta Cryst., **6**, 88 (1953).

И. В. АНДРЕЕВА и М. М. КОТОН

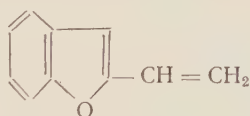
СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ РЯДОВ ФУРАНА И ТИОФЕНА

(Представлено академиком В. А. Каргиным 28 III 1956)

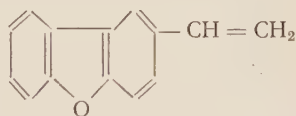
Винильные производные рядов фурана и тиафена до настоящего времени почти не изучены. Вместе с тем, имеющиеся литературные данные, главным образом патентные, указывают на то, что многие их полимеры обладают высокими температурами размягчения и хорошими диэлектрическими свойствами. Исследование этих соединений представляет также самостоятельный интерес, так как позволяет изучить влияние природы различных гетероциклических заместителей в молекуле этилена на свойства получаемых полимеров. Мы поставили своей задачей изучить влияние увеличения числа конденсированных бензольных колец у винильных производных рядов фурана и тиафена на способность к полимеризации и на свойства получаемых полимеров. Интересно было также выяснить влияние на свойства этих полимеров замены атома кислорода атомом серы. С этой целью были синтезированы по ряду фурана:



2-винилфуран

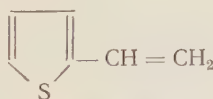


2-винилбензофуран

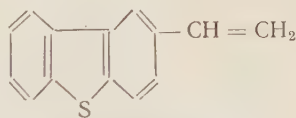


2-винилдibenзофуран

По ряду тиафена:



2-винилтиофен



2-винилдibenзотиофен

Наиболее изучен из этих ономеров и полимеров винилфуран (^{1,2}). Для остальных полимеров в литературе (³⁻⁷) приводятся, главным образом, технические характеристики. Следует отметить, что сопоставление свойств мономеров и полимеров, а также изучение кинетики полимеризации этих мономеров до сих пор не проводилось.

Мономеры синтезировались по следующей схеме.

В и н и л ф у р а н получался декарбоксилированием фурилакриловой кислоты, которая, в свою очередь, получалась по реакции Перкина из фурфурола.

В и н и л т и о ф е н был получен реакцией конденсации иодистого тие-нилмагния с окисью этилена с последующей дегидратацией образующегося карбинола над твердым едким кали.

Винильные производные бензофурана, дбензофурана и дбензотиофена получались по общему способу. Соответствующие кетоны были впервые нами восстановлены по реакции Меервейна — Понндорфа в карбинолы

Таблица 1

Физико-химические свойства мономеров

Мономеры	Т. кип. в °С и давл. в мм рт. ст.		Т. пл. в °С		n_D		Элементарный состав, %				Неясность, %
	найдено	лит. данные	найдено	лит. данные	найдено	лит. данные	С		Н		
							найд.	выч.	найд.	выч.	
-Винилфуран	96—97/764	95—101	Жидкость	Жидкость	1,4994(28°)	1,5000(28°)	76,58	76,58	6,53	6,38	100,0
-Винилбензофуран	52/1,6 · 10 ⁻¹	72/2			1,6020(28°)	1,6123(28°)	83,43	83,33	5,79	5,61	99,9
-Винилдифенофуран	147/2; 430/0,5	141/1; 167/7; 128/1,5	34	30 — 38—39	1,6572(30°)	1,6582(31°)	86,39	86,34	5,16	5,27	99,8
-Винилтиофен	66,5/48	63/50; 66,5/48	Жидкость	Жидкость	1,5722(20°)	1,5612(23°)	65,31	65,45	5,52	5,45	99,7
Винилдифенилтиофен	167/65**	нет	42	45	Тверд. вещ.	1,5720(20°)	80,52	80,00	5,00	4,76	96,0

* В литературе данных по анализу на двойную связь не имеется.

** При перегонке при 0,5 мм заполимеризовывается.

с последующей их дегидратацией парофазным методом над окисью алюминия. Метилбензофурилкетон получался не прямым ацелированием по реакции Фриделя — Крафтса, как другие кетоны, а реакцией замыкания кольца при конденсации салицилового альдегида с хлорацетоном. Исходные конденсированные системы не являются доступными продуктами и были синтезированы: дифенофуран из фенола, а дифенилтиофен — из дифенила и серы в присутствии хлористого алюминия. Очистка жидких мономеров производилась путем многократной вакуумной перегонки, а кристаллических — путем чередующейся вакуум-перегонки и кристаллизации с вымораживанием. Винилфуран перегонялся над твердой калиевой щелочью, что дало возможность получить мономер высокой степени чистоты. О чистоте полученных мономеров можно судить по данным элементарного анализа и анализа на двойную связь, приведенных в табл. 1.

Винилдифенилтиофен имел чистоту 96—98%, что, по видимому, объясняется его большой способностью к полимеризации. Получение мономеров высокой степени чистоты дало возможность уточнить имеющиеся и определить неизвестные физико-химические константы мономеров (см. табл. 1).

В настоящей работе были исследованы процессы полимеризации, проходящие как по радикальному (в блоке, растворе и в эмульсии), так и по ионному механизмам. Кинетика полимеризации была изучена дилатометрическим методом с 0,5 мол. % перекиси бензоила в блоке и растворе при 60; 80; 90 и 100°, а также в присутствии литийбутила при 35° и эфира трифтористого бора при 0°.

Серией предварительных опытов при полимеризации с перекисью бензоила было установлено влияние молекулярного кислорода на процессы полимеризации, вследствие чего работа в дальнейшем проводилась в условиях наиболее полного исключения кислорода воздуха, что позволило получить хорошо воспроизводимые результаты. Параллельное исследование процессов полимеризации в блоке и в растворе проводилось потому, что часть мономеров представляет собой жидкие вещества, а другая часть — кристаллические.

Для исследования кинетики полимеризации в блоке с перекисью бензоила использовался ртутный дилатометр особой конструкции. Для исследования кинетики полимеризации в растворе как с перекисью бензоила, так и с литийбутилом и эфиром трифтористого бора заполнение ампул проводилось на специальной гребенке. В случае приме-

нения катализаторов ионного типа дилатометрическая ампула состояла из двух отделений, одно из которых заполнялось мономером и растворителем на гребенке, а другое — катализатором из прибора Шленка.

Исследование кинетики процесса полимеризации с перекисью бензоила при различных температурах дало возможность вычислить энергию активации. Для мономеров ряда фурана получены следующие значения винилфуран $17 \pm 1,0$ ккал/моль; винилбензофуран $16,5 \pm 0,5$ ккал/моль; винилдibenзофуран $12,4 \pm 0,5$ ккал/моль.

Сопоставляя данные по скорости процесса полимеризации мономеров ряда фурана, проходящих по радикальному механизму, как в блоке (рис. 1) для винилфурана и винилбензофурана при 80 и 100°, так и в растворе (рис. 2) при 100° для винилфурана, винилбензофурана и винилдibenзофурана, видно, что с увеличением числа конденсированных колец в мономере скорость процесса полимеризации возрастает. К такому же выводу мы пришли, изучая кинетику полимеризации тех же соединений, проходящую по ионному механизму.

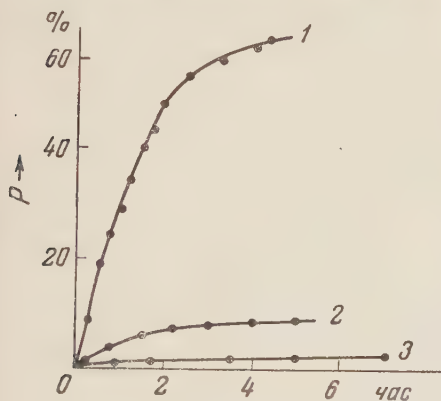


Рис. 2. Кинетика процесса полимеризации P винильных производных ряда фурана в 1 М растворе толуола с 0,5 мол.% перекиси бензоила при 100°. 1 — ВДФ; 2 — ВБФ; 3 — ВФ

свойства получаемых полимеров. Так по скорости процессов полимеризации в блоке с перекисью бензоила (рис. 4) видно, что винилтиофен является более реакционноспособным веществом, чем винилфуран. Процент превращения за одинаковый промежуток времени для винилтиофена приблизительно в 2 раза больше, чем для винилфурана. Такая же тенденция наблюдается при сравнении трехкольчатых представителей исследованных рядов: винилдibenзофурана и винилдibenзотиофена. Однако в данном случае это влияние сказывается в меньшей степени, что, повидимому, связано с усложнением молекулы.

Таким образом, с увеличением числа конденсированных колец в молекуле мономера скорость процесса полимеризации увеличивается как по ряду фурана, так и по ряду тиофена. Замена атома кислорода на атом серы также увеличивает скорость процесса полимеризации аналогов.

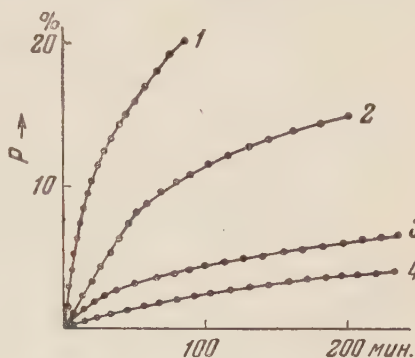


Рис. 1. Кинетика процесса полимеризации P винилфурана и винилбензофурана в блоке с 0,5 мол.% перекисью бензоила. 1 — ВБФ при 100°; 2 — ВБФ при 80°; 3 — ВФ при 100°; 4 — ВФ при 80°

Исследование скорости процесса полимеризации винилтиофена в блоке с перекисью бензоила при различных температурах дало возможность вычислить энергию активации, которая составляет $16,0 \pm 0,5$ ккал/моль.

При сопоставлении способности к полимеризации мономеров ряда тиофена по скорости полимеризации (рис. 3) видно, что винилдibenзотиофен полимеризуется значительно быстрее, чем винилтиофен.

Проведенные исследования мономеров фуранового и тиофенового рядов дали возможность сравнить между собой аналогичные мономеры и выяснить влияние замены атома кислорода атомом серы как на способность к полимеризации, так и на

Кроме исследования кинетики процесса полимеризации с целью изучения свойств получаемых полимеров, нами были проведены опыты блочной полимеризации при ступенчатом подъеме температуры с различными инициаторами. При проведении полимеризации с инициаторами радикального типа диэлектрические свойства и температура размягчения полимера сохранялись почти без изменения. По значениям характеристической вязкости можно видеть, что полимеры винилдибензофурана являются более высокомолекулярными, чем полимеры винилбензофурана (для поливинилдибензофурана $[\eta] = 0,2-0,6$, а для поливинилбензофурана $[\eta] = 0,1-0,2$). Молекулярный вес полимера зависит не только от природы мономера, но от условий проведения реакции и от природы применяемых инициаторов. Так, с азодинитрилом изомаэляной кислоты как при винилбензофуране, так и особенно при винилдибензофуране получались сравнительно более вы-

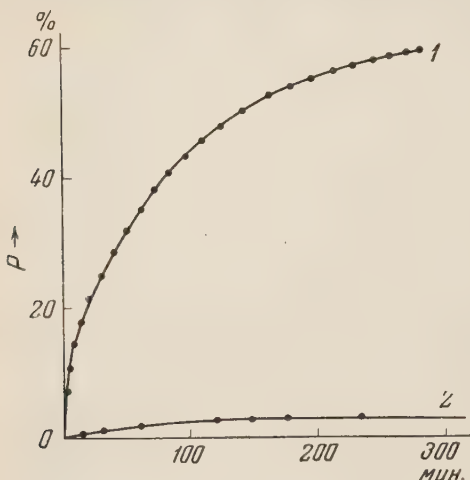


Рис. 3. Кинетика процесса полимеризации P мономеров ряда тифена в 1 М растворе толуола с 0,5 мол. % перекиси бензоила при 100°. 1 — ВДБТ; 2 — ВТ

сокомолекулярные продукты. Более высокомолекулярные продукты получались и при термической полимеризации, проведенной в тех же условиях в отсутствие кислорода воздуха. Однако высокомолекулярные полимеры имели такую же температуру размягчения и такие же диэлектрические свойства, как и сравнительно низкомолекулярные. Было установлено, что с увеличением числа конденсированных бензольных колец в молекуле мономера температура размягчения образующихся полимеров увеличивается. Серусодержащие полимеры имели температуру размягчения несколько большую, чем соответствующие производные фурана. Диэлектрические свойства полимеров также улучшаются с увеличением числа бензольных колец. У серусодержащих аналогов они лучше, что объясняется, повидимому, меньшей полярностью соединений, содержащих атом серы, по сравнению с соединениями, содержащими атом кислорода. Указанное различие меньше сказывается у высших представителей этих рядов.

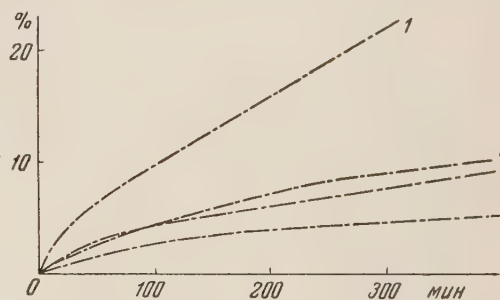


Рис. 4. Кинетика процесса полимеризации P винилфурана и винилтифена в блоке с 0,5 мол. % перекиси бензоила. 1 — ВТ при 100°; 2 — ВФ при 100°; 3 — ВТ при 80°; 4 — ВФ при 80°

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
29 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. М. Котон, ЖПФ, **14**, 2, 181 (1941). ² М. Imoto, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **45**, Suppl. binding, 189—90 (1948). ³ D. Elliot, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2, 754 (1951). ⁴ E. Kern, Ch. Wilson, Chem. Eng., **55**, 6, 114 (1948). ⁵ R. Flowers, L. Flowers, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3102 (1949). ⁶ Am. пат. 2498474, С. А. 1950, 6198. ⁷ Ам. пат. 2499186, С. А. 1950, 5393.

Академик А. А. БАЛАНДИН, Л. И. СОВАЛОВА и Т. А. СЛОВОХОТОВА

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕМЕТИЛИРОВАНИЕ α -ПИКОЛИНА В ПИРИДИН ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПАРОВ ВОДЫ

Получение пиридина из его гомологов представляет практический интерес. Было запатентовано три способа деметилирования α -пиколина: пиролиз α -пиколина при 800° в токе водорода с примесью сероводорода дает выход пиридина 21% (1); каталитическое окисление воздухом над катализатором окись ванадия с окисью молибдена на пемзе при 580° приводит к образованию 15,3% пиридина (2); крекинг на алюмосиликатном катализаторе (90% SiO_2 и 10% Al_2O_3) при 450° и 150 атм. приводит к образованию 11,1% пиридина и 16,4% ди- и полиметилпиридинов (3).

Предыдущими работами в нашей лаборатории установлено, что в ароматическом ряду гладко проходит деметилирование в присутствии воды над катализатором никель на окиси алюминия при температурах $300\text{--}400^\circ$. Толуол при этом дает бензол (4), ксилолы — толуол и бензол (5). Ароматическое кольцо расщепляется лишь частично, и подбором условий реакции (состав и способ приготовления катализатора, молярное соотношение вода: углеводород, температура) расщепление его может быть сведено к минимуму.

В настоящей работе предлагается и исследуется новый способ деметилирования α -пиколина в пиридин под действием паров воды над катализатором никель на окиси алюминия.

В интервале температур $148\text{--}425^\circ$ и значениях молярного отношения вода: α -пиколлин от 22 до 219 состав жидких и газообразных продуктов реакции следующий: пиридин, аммиак, углекислота, окись углерода, водород, метан. Заметного отложения угля на катализаторе не наблюдается.

Изменение количества прореагировавшего α -пиколина с температурой представлено в табл. 1 при молярном отношении вода: α -пиколлин, равном 22 : 1. Реакция начинается около 150° и выше 400° достигает значительной скорости. При температуре 415° и молярном соотношении вода: α -пиколлин 22 : 1 выход пиридина составляет 50% (на пропущенный α -пиколлин).

С увеличением количества воды реакция замедляется. В табл. 2 представлено изменение количества α -пиколина, прореагировавшего при 415°

Таблица 1

Т-ра в °С	Количество прореагировавшего α-пиколина в % от пропущ.			Выход пиридина	Колич. полностью расщепившегося α-пиколина
	всего	с образцов пиридина,	с расщеплением кольца		
				в % на прореагировавший α-пиколлин	
148	0,5				
318	4,7	4,5	0,2	95,75	4,25
415	60	50	10	83,3	16,7

Таблица 2

Мол. отношение вода: α -пиколлин	Количество прореагировавшего α -пиколина в % от пропуц.			Выход пиридина	Колич. полностью расщепившегося α -пиколина
	всего	с образцов пиридина	с расщеплением кольца		
				в % на прореагировавший α -пиколлин	
22	60	50	10	83,3	16,7
50	46,6	38,5	8	82,8	17,2
155	22,1	18,6	3,5	84,3	15,7
183	22,2	18,7	3,5	84,2	15,7
219	18,5	16,0	2,5	86,5	13,5

в направлении образования пиридина и в направлении полного расщепления в зависимости от молярного отношения вода : α -пиколлин.

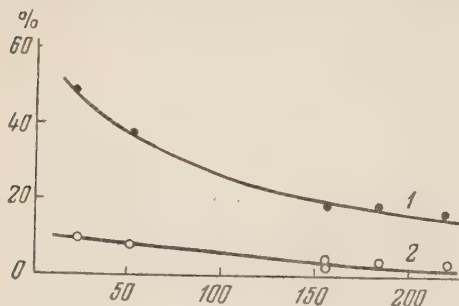


Рис. 1

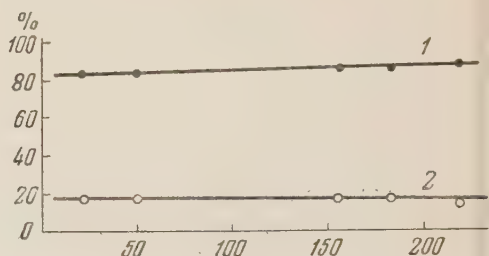


Рис. 2

Рис. 1. Выход пиридина (1) и аммиака (2) в % от пропущенного α -пиколлина в зависимости от молярного отношения вода : α -пиколлин при температуре 415°

Рис. 2. Выход пиридина (1) и аммиака (2) в % от прореагировавшего α -пиколлина в зависимости от молярного отношения вода : α -пиколлин при температуре 415°

Изменение количественного состава продуктов реакции в зависимости от молярного отношения вода : α -пиколлин показано на рис. 1—3. В границах данных молярных отношений выход пиридина падает с ростом количества воды. Содержание аммиака в катализате вследствие полного расщепления пиридинового ядра также уменьшается. Содержание водорода, выделяющегося за счет реакции с водой, возрастает непрерывно с увеличением количества воды. Количество углекислоты сначала возрастает, а затем медленно спадает.

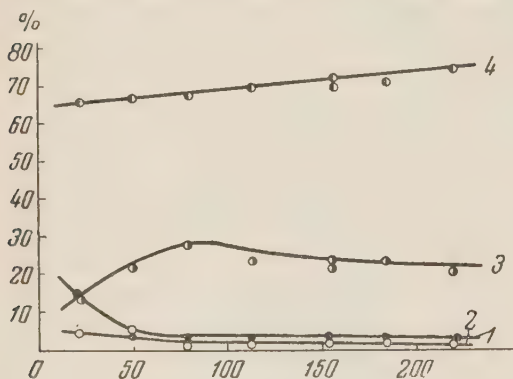
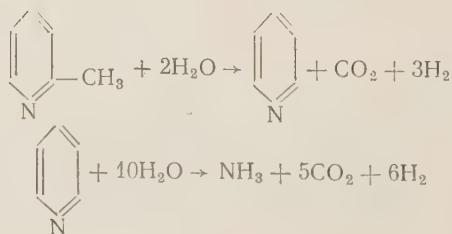


Рис. 3. Состав газообразных продуктов реакции в % в зависимости от молярного отношения вода : α -пиколлин при температуре 415°. 1 — CH_4 ; 2 — CO ; 3 — CO_2 ; 4 — H_2

Таким образом, повышение концентрации воды в реакционной смеси замедляет как реакцию полного расщепления пиридинового ядра, так и реакцию диметилирования. Отношение скоростей этих реакций в границах данных молярных отношений вода : α -пиколлин остается примерно постоянным и равным 5 (рис. 2), в то же время оно сильно зависит от температуры.

Судя по результатам газовых анализов и анализов катализата, в данных условиях азот пиридинового кольца не окисляется ни до окисных форм, ни до свободного азота и может только гидрироваться до аммиака. Метанообразование также тормозится водой. В небольшой степени реакция с водой протекает также с образованием окиси углерода.

Из сказанного следует, что в наших условиях протекают следующие основные реакции:



Опыты проводились в каталитическом приборе со вставным реактором, описанным ранее одним из авторов (6). В работе применен катализатор никель на окиси алюминия состава 1 : 1, приготовленный и восстановленный по методике Н. Д. Зелинского (7) и затем перегретый в токе водорода до 700°, так как, согласно литературным (8) и нашим (4) данным, такой перегрев повышает активность катализатора в реакции углеводородов с водой. Катализатор перед опытом довосстанавливался один час при температуре опыта и промывался азотом, а после окончания опытов в токе азота извлекался из горячей печи и хранился закрытым, поскольку ранее нами было показано, что охлаждение катализатора во влажной атмосфере приводит к резкому падению его активности (9). Исходный α -пиколин перегонялся на колонке в 37 теоретических тарелок и имел константы: т. кип. 128,8°, n_D^{20} 1,5015 (по литературным данным т. кип. 128,8°, $n_D^{16,7}$ 1,5029, $n_D^{17,1}$ 1,5024).

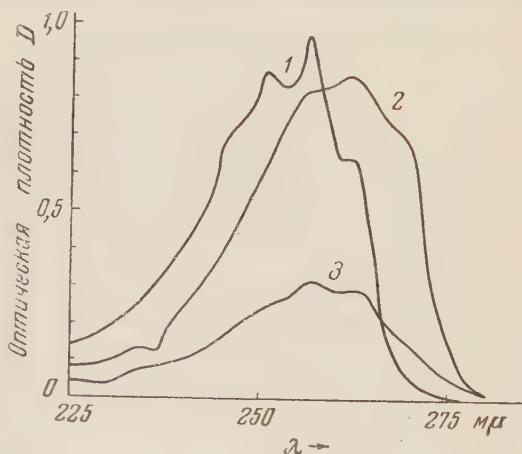


Рис. 4. Кривые поглощения света: 1 — пиридина, 2 — α -пиколина, 3 — смеси пиридина и α -пиколина, содержащей 50% пиридина

Газ собирался, и скорость его выделения записывалась автоматически газометром УГСП. Скорость газовыделения в течение опыта постоянна и может быть воспроизведена. Это говорит о постоянстве активности катализатора при соблюдении вышеуказанного режима работы. Газ анализировался на аппарате ВТИ. Аммиак оттитровывался кислотой. Содержание пиридина и α -пиколина в жидком катализате определялось по спектрам поглощения в ультрафиолетовой области. Анализ проводился на визуальном спектрофотометре СФ-4.

В литературе имеются сведения об анализе смеси пиридина и α -пиколина на бекмановском спектрографе в ближней ультрафиолетовой области (10). В качестве растворителя применялся гептан. Концентрации пиридиновых оснований были $2-4 \cdot 10^{-4}$ мол/л, толщина слоя 1 см. Для расчета концентраций измерялись оптические плотности растворов при длинах волн 242,5; 253,5; 262,0 и 268,0 мμ.

В других работах сообщается, что кривые поглощения пиридина и α -пиколина в спирте имеют следующие экстремальные точки: 247 мμ (перегиб); 251; 257; 263 мμ (максимумы), и 256; 262; 269 мμ (максимумы) (11) и что острота максимумов увеличивается с возрастанием полярности растворителя; сами максимумы при этом несколько сдвигаются в сторону длинных волн (12).

Так как жидкий катализат в наших опытах представлял собой раствор пиридиновых оснований в воде, то для снятия спектров применялись водные растворы концентрации примерно $2-5 \cdot 10^{-4}$ мол/л. Толщина слоя раствора 1 см. Промеренные эталонные растворы пиридина и α -пиколина в воде имели следующие экстремумы: пиридин: 247,5 мμ (перегиб); 254; 261 мμ (минимумы); 250; 256; 262,5 мμ (максимумы); α -пиколин: 256; 268 мμ (перегибы); 262 мμ (максимум).

Неизвестные концентрации пиридина и α -пиколина рассчитывались из оптических плотностей при длинах волн 256 и 262 мμ в точках наиболее высоких максимумов поглощения этих оснований. На рис. 4 изображены кривые поглощения для пиридина, α -пиколина и разбавленного водой катализата, содержащего 50% пиридина.

Полученный в результате реакции водный раствор пиридиновых оснований насыщался поташом, слой оснований отделялся и сушился. Непрореагировавший α -пиколлин отгонялся на колонке, после чего имел те же константы, что и исходный. Содержащиеся в низших фракциях пиридин и α -пиколлин были разделены и идентифицированы в виде их двойных ртутных солей: $C_5H_5N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$, т. пл. 176° (по литературным данным т. пл. 177°); $C_6H_7N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$, т. пл. 155° (по литературным данным т. пл. 154°).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
29 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. Ameniya, M. Suzuki, K. Koguchi, *Coal Tar*, **4**, 183 (1952); *Chem. Abstr.*, **46**, 8830c; T. Ameniya, M. Suzuki, *Japan Pat.*, 4578, 1952; *Chem. Abstr.*, **47**, 11260a. ² T. Ishiguro, *Japan Pat.*, 178745, 1949; *Chem. Abstr.*, **46**, 540b. ³ T. Fujiak, D. Vashiro, *Japan Pat.*, 3270, 1951; *Chem. Abstr.*, **47**, 4919h. ⁴ Т. А. Словохотова, *Вестн. МГУ*, № 8, 67 (1949). ⁵ А. А. Баландин, Т. А. Словохотова, И. А. Страшнова, *Вестн. МГУ* (1956). ⁶ А. П. Руденко, Т. А. Словохотова, *Зав. лабор.*, № 1, 121 (1955). ⁷ Н. Д. Зелинский, *Собр. тр.*, **3**, М., 1955 стр. 73. ⁸ V. Haensel, V. N. Ipatieff, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 853 (1947); *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 345 (1946). ⁹ Т. А. Словохотова, Л. И. Совалова, Б. А. Казанский, А. А. Баландин, *Вестн. МГУ*, № 10, 65 (1954). ¹⁰ S. Kimura, T. Katsumoto, *Coal Tar*, **3**, 365 (1951); *Chem. Abstr.*, **46**, 4199g. ¹¹ H. U. Daeniker, *Helv. Chim. Acta*, **35**, 1955 (1952); *Chem. Abstr.*, **47**, 2601e. ¹² Y. Kaibu, *Busseiron Kenkyû*, No. 64, 120 (1953); *Chem. Abstr.*, **47**, 9771f.

Л. М. ВОЛШТЕЙН и М. Ф. МОГИЛЕВКИНА

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ С γ -АМИНОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

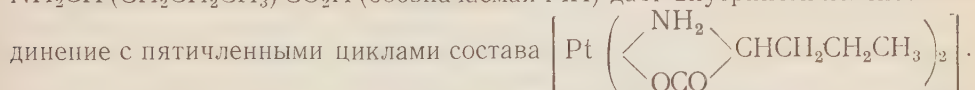
(Представлено академиком П. И. Черняевым 19 III 1956)

Недавно мы сообщили ⁽¹⁾ о получении соединений двухвалентной платины (Pt^{+2}) с β -аминопропионовой кислотой; в частности, синтезирована внутрикомплексная соль $[Pt(NH_2CH_2CH_2CO_2)_2]$, содержащая шестичленные циклы. Представляло интерес попытаться получить соединения с γ -аминомасляной кислотой $NH_2CH_2CH_2CH_2N$ (ниже обозначаемой γH).

Известно, что Л. А. Чугаев ⁽²⁾ констатировал невозможность получения внутрикомплексных солей хрома с β - и γ -аминокислотами. Мы показали, что при действии щелочи на нециклические соединения с β -аланином (обозначаемым βH) состава $[Cr(\beta H)_3Cl_3]$ и $[Pt(\beta H)_2Cl_2]$ можно выделить внутрикомплексные соли как хрома ⁽³⁾, так и Pt^{+2} ⁽¹⁾. Поэтому мы поставили перед собой задачу получить нециклическое соединение $[Pt(\gamma H)_2Cl_2]$ и подействовать на него щелочью.

Соединение $[Pt(\gamma H)_2Cl_2]$ удалось синтезировать, но действие на него щелочи показало, что замыкание семичленных циклов γ -аминокислоты не происходит и внутрикомплексная соль не образуется. Исходя из $[Pt(\gamma H)_2Cl_2]$, получены другие нециклические соединения, в состав которых входят молекулы γH ($[Pt(\gamma H)_2(NH_3)_2]Cl_2$ и $[Pt(\gamma H)_2(TiO)_2]Cl_2$ (где $ThiO = CSN_2H_4$), или радикалы $NH_2(CH_2)_3CO_2^-$ с открытой цепью обозначаемые ниже γ ($[Pt\gamma_2(NH_3)_2]$, $[Pt\gamma_2(ThiO)_2]$).

Интересным было сравнить способность к комплексообразованию α - и γ -аминомасляных кислот *. В отличие от γH , α -аминомасляная кислота $NH_2CH(CH_2CH_2CH_3)CO_2H$ (обозначаемая MH) дает внутрикомплексное соединение с пятичленными циклами состава



Однако нециклические соединения с γH , например $[Pt(\gamma H)_2(NH_3)_2]Cl_2$, оказались значительно более прочными, чем аналогичные (и изомерные) соединения с MH , например $[Pt(MH)_2(NH_3)_2]Cl_2$.

Экспериментальная часть

К 4 ммоль, K_2PtCl_4 и 16 ммоль γH добавляли 15 ммоль KOH в виде 1,8 M раствора. Нагревали раствор на водяной бане в течение 20 мин. После 5-минутного нагревания раствор становился почти бесцветным. Не наблюдалось ни восстановления платины, ни образования каких-либо нерастворимых комплексов. Затем добавляли 20 мл концентрированной HCl и несколько часов нагревали на водяной бане. Через один час начинался выпадение пластинчатых кристаллов светложелтого цвета. Количество осадка медленно увеличивалось, выход превышал 75%. Осадок

* Соединения с α -аминомасляной кислотой получены одним из нас совместно с Н. С. Великановой.

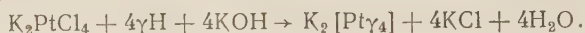
отсасывался, промывался разбавленной HCl, спиртом, эфиром и высушивался при 105°. Состав полученного соединения отвечал формуле $[Pt(NH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H)_2Cl_2]$ (ниже кратко называем его γ -дихлорид).

Найдено %: Pt 41,27; 41,39; Cl 15,12; N 6,04; H⁺ 0,45

$[Pt(\gamma H)_2Cl_2]$. Вычислено %: Pt 41,33; Cl 15,01; N 5,93; H⁺ 0,427

γ -Дихлорид плохо растворим в воде, но после 2-часового встряхивания с водой дает $5 \cdot 10^{-4}$ M раствор. В соответствии с координационной формулой соединения раствор показывает кислую реакцию по метилроту, дает с AgNO₃ опалесценцию, переходящую в осадок при кипячении.

При нагревании K₂PtCl₄ с γ H в щелочном растворе реакция идет, видимо, так:



При добавлении кислоты K₂[Pt γ_4] превращается в $[Pt(\gamma H)_4]Cl_2$, медленно подвергающийся при нагревании иергенсеновскому расщеплению с образованием γ -дихлорида. Подобный механизм доказан в случае получения аналогичного β -аланинового дихлорида, где нами выделено соединение $[Pt(NH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H)_4]Cl_2$. Если γ -дихлорид образуется подобным образом, то он должен иметь транс-конфигурацию. Это было подтверждено тиомочевинной реакцией Н. С. Курнакова. При слабом нагревании с избытком ThiO γ -дихлорид переходит в раствор, из которого добавлением избытка концентрированной HCl выделено белое дитиопроизводное состава $[Pt(NH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H)_2(ThiO)_2]Cl_2$. Это соединение количественно титруется щелочью. После добавления двух эквивалентов щелочи из раствора выпадает белый осадок очень плохо растворимого в воде неэлектролита состава $[Pt(NH_2CH_2CH_2CH_2CO_2)_2(ThiO_2)]$, 2H₂O. Анализы и свойства обоих тиопроизводных подтвердили приведенные формулы.

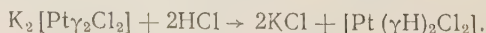
Найдено %: Pt 31,15; 31,65; Cl 11,66; N 13,38; H⁺ 0,315

$[Pt(\gamma H)_2(ThiO)_2]Cl_2$. Вычислено %: Pt 31,26; Cl 11,35; N 13,45; H⁺ 0,32

Найдено %: Pt 33,54; 32,93; N 14,02

$[Pt\gamma_2(ThiO)_2]$, 2H₂O. Вычислено %: Pt 33,22; N 14,30

Действие щелочи на γ -дихлорид осуществлялось титрованием 0,1 M раствором KOH в присутствии фенолфталеина. После добавления двух эквивалентов KOH исходный γ -дихлорид исчезал, образуя раствор желтого цвета. Раствор оставался желтым и не выделял осадка после многодневного стояния. Между тем известно, что после оттитровывания аналогичных дихлоридов общей формулы $[Pt(AN)_2Cl_2]$, где AN одна из α -аминокислот (MH, гликоколь⁽⁴⁾, α -аланин⁽⁵⁾, тирозин⁽⁶⁾) или AN = β H⁽¹⁾, растворы желтого цвета на холоду постепенно обесцвечиваются и выделяют осадки внутрикомплексных солей. В частности, за 3 суток после нейтрализации $[Pt(MH)_2Cl_2]$ образовалась на холоду внутрикомплексная соль с выходом ~45%, а при более долгом стоянии выход $[PtM_2]$ приближается к 100%. В случае γ -дихлорида замыкания циклов не происходит и внутрикомплексной соли не получается. В растворе, очевидно, остается нециклическое соединение K₂[Pt γ_2 Cl₂]. Добавление к нему 0,1 M HCl в количестве, эквивалентном ранее добавленной щелочи, приводит к выпадению осадка исходного γ -дихлорида:



Мы добавляли HCl сейчас же после оттитровывания, через 10 дней и даже через 1 мес. Во всех случаях выпадал осадок исходного γ -дихлорида (найдено %: Pt 41,87; 41,69; 41,43; вычислено %: Pt 41,33) с большим выходом (~70%), заметно не уменьшавшимся после длительного стояния нейтрализованного раствора. Нагревание нейтрализованных ра-

створов $[\text{Pt}(\text{АН})_2\text{Cl}_2]$ значительно ускоряет образование внутрикомплексных солей. Между тем в случае $[\text{Pt}(\gamma\text{Н})_2\text{Cl}_2]$ внутрикомплексной соли не получалось и после нагревания. Последующее добавление HCl и в этом случае приводило к выделению исходного γ -дихлорида (найденно $\%:$ Pt 41,21, вычислено $\%:$ Pt 41,33).

Отсутствие тенденции к замыканию циклов у радикалов γ наглядно проявляется при сравнении величин молекулярной электропроводности μ долго стоявших растворов $[\text{Pt}(\gamma\text{Н})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Pt}(\text{АН})_2\text{Cl}_2]$. В $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ растворах $[\text{Pt}(\text{АН})_2\text{Cl}_2]$, образованных α - и β -аминокислотами, μ значительно растет во времени, что обусловлено постепенным замыканием циклов:



В частности, из $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ раствора $[\text{Pt}(\text{МН})_2\text{Cl}_2]$ на холоду постепенно выпадает осадок внутрикомплексной соли $[\text{PtM}_2]$. Если бы замыкание циклов проходило необратимо, то образовалось бы 2 ммол. HCl на 1 ммол. $[\text{Pt}(\text{АН})_2\text{Cl}_2]$ и μ растворов, отнесенная к исходной концентрации дихлоридов, достигла бы при 25° величины $\sim 830 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$. Фактически в $5 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ растворах дихлоридов, образованных α -аланином ⁽⁵⁾, тирозином ⁽⁶⁾ и МН, простоявших 5—10 суток, μ доходит до величин, соответственно, 735; 785; $740 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$, а в растворах $[\text{Pt}(\beta\text{Н})_2\text{Cl}_2]$ — до $670 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$. Между тем в $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ растворе γ -дихлорида даже после длительного стояния μ не превышает $400 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$. Установившееся значение μ обусловлено превращением



и частичным отщеплением H^+ от координированных молекул $\gamma\text{Н}$.

Нагреванием γ -дихлорида с концентрированным NH_3 мы получили неэлектролит состава $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2(\text{NH}_3)_2]$, представляющий собой очень плохо растворимое в воде вещество белого цвета. При добавлении к нему HCl сначала присходит растворение, но после приливания избытка концентрированной HCl и охлаждения выпадает осадок белого цвета. Осадок отсасывался, промывался HCl (1:1), спиртом, эфиром и высушивался при 105 — 110° . Анализы показали, что получено соединение состава $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$.

Найденно $\%:$ Pt 38,61; N 11,29; H^+ 0,39
 $[\text{Pt}(\gamma\text{Н})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$. Вычислено $\%:$ Pt 38,55; N 11,67; H^+ 0,388

Соединение хорошо растворимо в воде, плохо — в концентрированной HCl . Оно количественно титруется щелочью. После оттитровывания вновь образуется белый осадок неэлектролита $[\text{Pt}\gamma_2(\text{NH}_3)_2]$ (найденно $\%:$ Pt 44,81; вычислено $\%:$ Pt 45,17). При 25° μ $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ раствора $[\text{Pt}(\gamma\text{Н})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ найденно равной $305 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$. Электропроводность обусловлена как ионами $[\text{Pt}(\gamma\text{Н})_2(\text{NH}_3)_2]^{+2} + 2\text{Cl}^-$, так и частичным отщеплением H^+ от координированных молекул $\gamma\text{Н}$. Характерно, что μ растворов $[\text{Pt}(\gamma\text{Н})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ остается неизменной во времени и не падает после кипячения растворов. Между тем μ растворов аналогичных соединений с α -аминомасляной кислотой и с α -аланином ⁽⁵⁾ медленно уменьшается во времени и резко падает после кипячения растворов. То и другое обусловлено превращением $[\text{Pt}(\text{АН})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ и $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ — хлорид второго основания Рейзе. Так например, $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ раствор $[\text{Pt}(\text{МН})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, показавший при 25° $\mu = 570 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$, был подвергнут 10-минутному кипячению; после охлаждения до 25° раствора найденно $\mu = 135 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$. Подобное явление наблюдалось для аналогичного α -аланинового соединения ⁽⁵⁾. Отсутствие падения μ растворов $[\text{Pt}(\gamma\text{Н})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ после кипячения показывает, что молекулы $\gamma\text{Н}$ связаны с Pt^{+2} прочнее, чем молекулы α -аминокислот. К тому же выводу приводит кипячение $[\text{Pt}(\gamma\text{Н})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ с концентрированной HCl . Как известно ^(4, 5), кипячение с концентрированной HCl

соединений $\left[\begin{array}{cc} \text{NH}_3 & \text{АН} \\ & \text{Pt} \\ \text{АН} & \text{NH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}_2$, где АН = гликоколь или α -аланин, приводит к хлориду второго основания Рейзе, получающемуся с хорошим выходом.

То же самое происходит и при кипячении с HCl соединения $\left[\begin{array}{cc} \text{NH}_3 & \text{МН} \\ & \text{Pt} \\ \text{МН} & \text{NH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}_2$.

Во всех этих случаях иергенсеновское расщепление идет так, что атомы хлора становятся вместо молекул α -аминокислот, слабее связанных с Pt^{+2} , чем

молекулы NH_3 . Между тем при кипячении $\left[\begin{array}{cc} \text{NH}_3 & \gamma\text{H} \\ & \text{Pt} \\ \gamma\text{H} & \text{NH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}_2$ с HCl

получается смесь обоих теоретически возможных продуктов расщепления, т. е. смесь γ -дихлорида и $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$. Эту смесь мы титровали 0,1 М раствором КОН; при этом γ -дихлорид переходил в раствор (откуда потом вновь выделялся добавлением HCl), а $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ оставался в осадке и анализировался (найденно %: Pt 64,79; вычислено %: Pt 65,04). Молекулярное $[\text{Pt}(\gamma\text{H})_2\text{Cl}_2] : [\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ в продуктах иергенсеновского расщепления оказывалось всегда не меньше единицы. Заметим, что по нашим данным (1) при кипячении с HCl аналогичного β -аланинового производного тоже получалась смесь $[\text{Pt}(\beta\text{H})_2\text{Cl}_2]$ с $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, но с преобладанием $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$. Значительное увеличение прочности связи при переходе от МН к γH , т. е. от α -аминокислоты к изомерной γ -аминокислоте, явилось для нас неожиданностью. Заметим, что продолжительное нагревание $[\text{Pt}(\gamma\text{H})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ в сушильном шкафу 110° не приводит к разложению вещества. Между тем аналогичные соединения с α -аланином и с α -аминомасляной кислотой заметно желтеют (превращаясь, повидимому, в смесь $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ и свободной аминокислоты) при непродолжительном нагревании при 110° .

Представляет интерес детальнее сравнить поведение аналогичных соединений Pt^{+2} с α -, β -, γ -, δ - и ϵ -аминокислотами. С этой целью мы недавно синтезировали соединение Pt^{+2} с ϵ -аминокапроновой кислотой.

Днепропетровский химико-технологический институт
им. Ф. Э. Дзержинского

Поступило
19 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. М. Волштейн, М. Ф. Могилевкина, ДАН, **104**, 418 (1955).
² Л. А. Чугаев, Е. Сербин, С. Р., **151**, 1361 (1910). ³ Л. М. Волштейн, Г. Г. Мотягина, ДАН, **99**, 399 (1954). ⁴ А. А. Гринберг, Б. В. Птицын, Изв. Платин. инст., **9**, 55 (1932). ⁵ А. А. Гринберг, Л. М. Волштейн, Изв. АН СССР, сер. хим., № 4, 885 (1937). ⁶ Л. М. Волштейн, Н. С. Великанова, Журн. неорг. хим., **1**, в. 1 (1956).

И. И. ВОЛЬНОВ и А. Н. ШАТУНИНА

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$

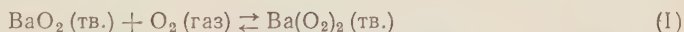
(Представлено академиком И. И. Черняевым 2 IV 1956)

Среди многочисленных представителей неорганических перекисных соединений особое место занимают соединения, характеризующиеся наличием молекулярного иона O_2^- и известные под названием надперекисей или супероксидов (¹, ²). Эти соединения окрашены в желтый или коричневый цвет и парамагнитны.

Способность к образованию надперекисей характерна для элементов главной подгруппы первой группы периодической системы Д. И. Менделеева. Надперекиси K, Rb, Cs получают сжиганием этих металлов в атмосфере кислорода, надперекись натрия NaO_2 — взаимодействием Na_2O_2 с кислородом при температуре не ниже 200° и под давлением не менее 105 атм. (³).

До сих пор этим способом не удавалось получить соответствующие соединения для щелочноземельных металлов. Попытки, предпринятые в этом направлении Сейбом и Клейнбергом (⁴), не увенчались успехом.

Допустив, что строение $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$ подобно строению известных надперекисей щелочных металлов, на основании приближенной оценки значения $\lg K_{\text{P.O}_2}$ для реакции



авторы настоящей статьи пришли к заключению о возможности ее протекания при сверхвысоких давлениях кислорода и повышенной температуре.

Для оценки ΔH_{298}^0 реакции (I) необходимо было оценить лишь тепловой эффект образования $\text{Ba}(\text{O}_2)_2$ из элементов, так как тепловой эффект образования BaO_2 из элементов известен и равен $-151,9$ ккал (⁵). $\Delta H_{298}^0 \text{Ba}(\text{O}_2)_2$ из элементов было нами оценено в $-166,1$ ккал при помощи термохимического цикла Габера — Борна: $-\Delta H_{298}^0 \text{Ba}(\text{O}_2)_2 = -\Delta H_{298}^0 \text{Ba}^{++} + 2E_{\text{O}_2} + U \text{Ba}(\text{O}_2)_2$, приняв $\Delta H_{298}^0 \text{Ba}^{++} = 395,7$ ккал (⁶), $E_{\text{O}_2} = 23$ ккал (среднее значение, полученное при помощи того же цикла для KO_2 и NaO_2), $U \text{Ba}(\text{O}_2)_2 = 515,8$ ккал (оценка по формуле А. Ф. Капустинского).

Из приведенных данных $\Delta H_{298}^0 \text{Ba}(\text{O}_2)_2$ и $\Delta H_{298}^0 \text{BaO}_2$ для реакции (I) $\Delta H_{298}^0 = 151,9 - 166,1 = -14,2$ ккал.

Для оценки ΔS_{298}^0 реакции (I) необходимо было оценить $S_{298}^0 \text{Ba}(\text{O}_2)_2$ и $S_{298}^0 \text{BaO}_2$. Величина $S_{298}^0 \text{Ba}(\text{O}_2)_2 = 28,7$ э. е. оценена нами графически из данных $S_{298}^0 \text{NaO}_2 = 27,7$ э. е. и $S_{298}^0 \text{KO}_2 = 27,9$ э. е. (⁷) по формуле $S = A \lg M + B$ (⁸); $S_{298}^0 \text{BaO}_2$ — из данных (⁵, ⁹) по формулам $\Delta S_{298}^0 = -\frac{151,9 + 140}{298} = -39,9$ э. е., $S_{298}^0 \text{BaO}_2 = -39,9 + 16$ (⁶) + 49 (⁶) = $25,1$ э. е.

Из приведенных данных для реакции (I) $\Delta S_{298}^0 = 28,7 - 25,1 - 49 = -45,4$ э. е. Подставив в формулу

$$\lg K_{P_{O_2}} = - \frac{\Delta H_{298}^0}{4,575 T} + \frac{\Delta S_{298}^0}{4,575}$$

найденные значения, авторы получили приближенные значения равновесного давления кислорода для реакции (I) (см. табл. 1).

Таблица 1

Равновесное давление кислорода для реакции BaO_2 (тв.) + O_2 (газ) $\rightleftharpoons$ $Ba(O_2)_2$ (тв.)								
T-ра в °C	25	100	200	210	220	230	250	302
P_{O_2} , атм.	32	75	2300	3150	4230	7278	9760	33600

На основании этих данных на установке, разработанной Д. С. Циклисом⁽¹⁰⁾, позволяющей достигнуть давления в 5000 атм. сжатого кислорода и температуры до 500°, был проведен ряд опытов, который показал наличие в BaO_2 , подвергнутом давлению кислорода в 3300 атм. при 210° в течение 19 час., примеси $Ba(O_2)_2$, доходившей до 10,4 вес. %. Наличие примеси установлено анализом на перекисный и надперекисный кислород, проведенным по Траубе⁽¹¹⁾ при помощи прибора, предложенного Сейбом и Клейнбергом⁽¹²⁾. Полученный препарат был неоднородным. Верхний слой был окрашен, нижний — белый. Очевидно, в условиях проведения опытов реакция протекала в основном на разделе твердой и газовой фаз.

Опыты проводились в содружестве с Государственным институтом азотной промышленности МХП СССР под руководством проф. И. Р. Кричевского и доктора химических наук Д. С. Циклис, которым авторы выражают глубокую благодарность.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
29 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Уеллс, Строение неорганических веществ, ИЛ, М., 1940, стр. 346. ² International Union of Pure and Applied Chemistry. Extrait des Comptes Rendus de la 17-me Conference de Stockholm, 29.07, 4.08 1953, 101. ³ W. H. Schechter, Ам. пат. 2648956, август 11, 1953. ⁴ E. Seyb, T. Kleinberg, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2308 (1951). ⁵ А. В. Веденеев, Л. И. Казарновская, И. М. Казарновский, ЖФХ, **26**, 1811 (1952). ⁶ Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Circular of NBS500, U. S. Dep. of Commerce NBS, Washington, 1952. ⁷ S. S. Todd, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1229 (1953). ⁸ Р. Веннер, Термохимические расчеты, ИЛ, М., 1950, стр. 155. ⁹ L. Brewer, Chem. Rev., **51**, No 1, 6 (1953). ¹⁰ Д. С. Циклис, ЖФХ, **30**, № 7 (1956). ¹¹ W. Traube, W. Schulze, Ber., **54**, 1, 1626 (1921). ¹² E. Seyb, T. Kleinberg, Analyt. Chem., **23**, 115 (1951).

А. А. КОРОТКОВ, К. Б. ПИОТРОВСКИЙ и Д. П. ФЕРИНГЕР

ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОЛИИЗОПРЕНА НА ЕГО СВОЙСТВА

(Представлено академиком В. А. Каргиным 24 III 1956)

В отличие от радикально-цепной полимеризации изопрена, при каталитическо-цепной полимеризации варьированием состава катализаторов и условий реакции можно получать полимеры различной микроструктуры: содержание 1,4-звеньев изопрена удастся изменять при этом от 0 до 94—95%, а, как следствие, сумму 1,2- и 3,4-звеньев — от 5—6 практически до 100%.

Полиизопрен, полученный каталитической полимеризацией, обычно содержит лишь небольшое количество 1,2-звеньев, а соотношение между цис- и транс-1,4-звеньями может изменяться в широких пределах. Как видно из приведенного ниже материала, последнее обстоятельство не оказывает существенного влияния на характер интересующих нас закономерностей, хотя и приводит к некоторому разбросу экспериментальных точек. Для суждения о влиянии степени упорядоченности микроструктуры на свойства полимеров мы сочли возможным ограничиться одним показателем — содержанием суммы 1,2- и 3,4-звеньев. Это значительно облегчило нашу задачу. Метод инфракрасной спектроскопии в области частот C—C-колебаний (~ 1000 см⁻¹), применяемый для раздельного определения цис-1,4-, транс-1,4-, 1,2- и 3,4-звеньев изопрена в полимере (¹⁻³), мало приемлемый для массовых испытаний, мы смогли заменить более доступным и более быстрым методом инфракрасной спектроскопии в области первого обертона C—H-колебаний (~ 6000 см⁻¹), позволяющим определять содержание суммы 1,2- и 3,4-звеньев с точностью до 1—2% (⁴).

Всего (начиная с 1950 г.), нами было обследовано свыше 250 образцов полиизопрена. Естественно, наше главное внимание было обращено на синтез образцов с минимальным содержанием 1,2- и 3,4-звеньев мономера как образцов, имеющих наибольший практический интерес, поскольку они по свойствам приближаются к натуральному каучуку.

Как и следовало ожидать, высокой прочностью в ненаполненных резиновых смесях (на 100 частей полимера 5 частей окиси магния, 2,5 части стеариновой кислоты, 1,5 части дифенилгуанидина и 3 части серы; время вулканизации при 142° 40—80 мин.) обладали именно полимеры с минимальным содержанием 1,2- и 3,4-звеньев, т. е. полимеры наиболее правильного строения, для которых возможно самоусиление резины в результате кристаллизации или высокой ориентации полимерных цепей при растяжении (⁵). При содержании 1,2- и 3,4-звеньев, равном 5—7%, резины по прочности близки к вулканизатам натурального каучука (для данного рецепта смеси 220—240 кг/см², для других рецептов прочность достигает 300 кг/см² и выше).

Полимеры, содержащие от 15 до 65% 1,2- и 3,4-звеньев, не отличаются по своим прочностным характеристикам от обычных синтетических каучуков нерегулярной микроструктуры (20—50 кг/см²). При дальнейшем повышении содержания 1,2- и 3,4-звеньев в полимере у резин вновь наблюдается само-

усиление при растяжении как результат большего упорядочения микро-структуры за счет преобладания в полимере 3,4-звеньев изопрена (см. рис. 1). Однако такой полимер обладает малой эластичностью: эластичность по

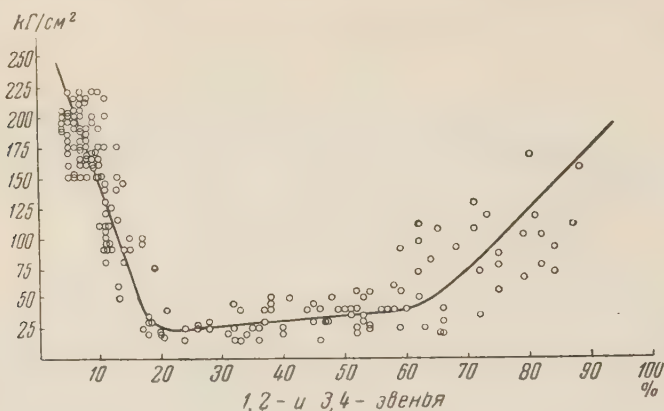


Рис. 1

отскоку при комнатной температуре находится на уровне 5% (см. рис. 3), а относительное удлинение резко снижается (см. рис. 2). Резины из полимеров с малым содержанием 1,2- и 3,4-звеньев имеют заметно более высокое относительное удлинение в момент разрыва, чем резины из натурального

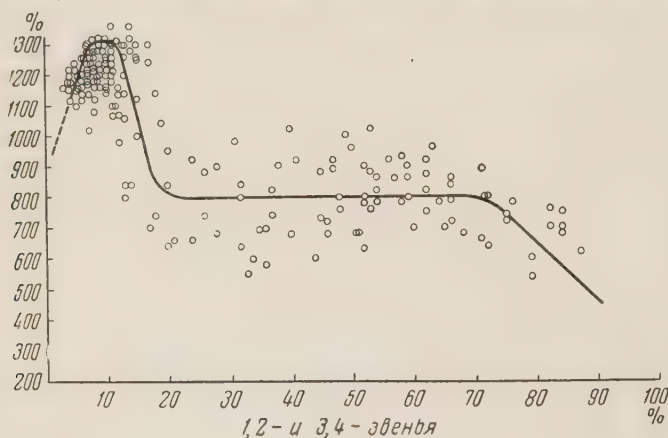


Рис. 2

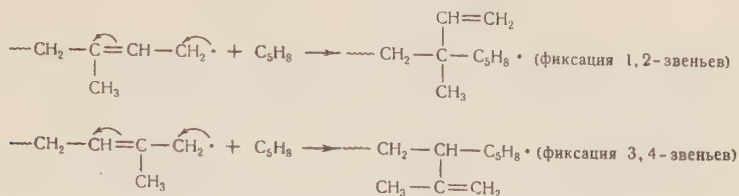
каучука (см. рис. 2). Это объясняется тем, что для таких полимеров с менее регулярной структурой по сравнению с натуральным каучуком явление ориентации цепей наступает при более высоких растяжениях.

Температура стеклования полимеров изопрена почти линейно возрастает с повышением содержания в них 1,2- и 3,4-звеньев (см. рис. 4). При содержании их, близком к 100%, полимер как в невулканизованном, так и в вулканизованном состоянии сильно закристаллизован и не обладает эластичностью.

При полимеризации изопрена в массе или эмульсиях по радикально-цепному механизму можно получить полимеры, содержащие примерно равные количества 1,2- и 3,4-звеньев, сумма которых составляет 5—7%, и 90—95% 1,4-звеньев, главным образом в транс-положении^(3,6). Такие полимеры по своим свойствам должны приближаться к гуттаперче и обладать в ненаполненных резиновых смесях относительно высокими прочностными характеристиками. Между тем они ведут себя как синтетические каучуки

неправильной структуры. Объяснить это явление можно следующим образом.

При полимеризации по радикально-цепному механизму фиксация звеньев изопрена в полимере происходит при присоединении молекул мономера к свободному радикалу на конце растущей полимерной цепи. Следовательно, наличие 1,2- и 3,4-звеньев в полимере является результатом присоединения молекул мономера к двум видам радикалов:



Так как содержание 1,2- и 3,4-звеньев в полимерах примерно одинаково (3,6), то, следовательно, оба вида концевых групп в растущих полимерных

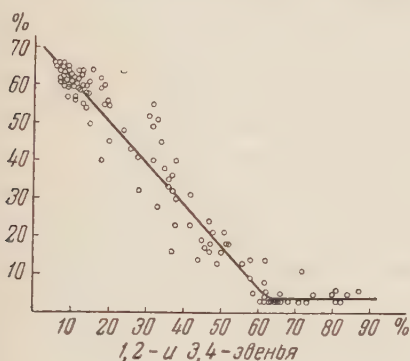


Рис. 3

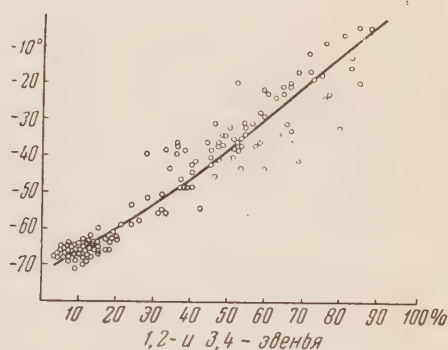
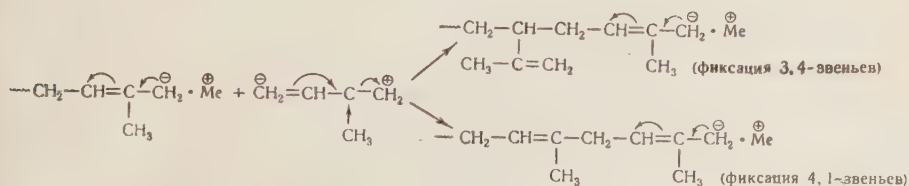


Рис. 4

цепях присутствуют в равном количестве, иными словами, при полимеризации равновероятно последовательное присоединение молекул изопрена первым или четвертым атомом. Поэтому мы вправе сделать заключение, что 1,4-звенья изопрена в полимерах, полученных по радикально-цепному механизму, соединены как в положении 1,4, так и 4,1 с равной вероятностью, согласно статистическому распределению. Таким образом, в подобных полимерах появляется неоднородность по признаку соединения мономерных звеньев «голова к хвосту» и «голова к голове», что и приводит к неправильной микроструктуре.

При каталитическо-цепной полимеризации активным центром является диполь сложного строения. При полимеризации изопрена небольшое смещение зарядов в мономерных молекулах за счет индуктивного влияния метильной группы оказывается достаточным для ориентированного присоединения молекул изопрена, главным образом, посредством четвертого углеродного атома:



Поэтому в полимерах, полученных каталитическо-цепной полимеризацией изопрена, неоднородность по признаку «голова к хвосту» и «голова к голове» не имеет существенного значения, и они при малом содержании 1,2- и 3,4-звеньев приближаются по своим свойствам к натуральному каучуку.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступило
20 III 1956

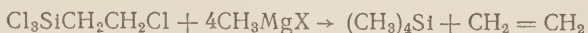
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ R. R. Hampton, Anal. Chem., **21**, 923 (1949). ² Е. И. Покровский, М. В. Волькенштейн, ДАН, **95**, 301 (1954). ³ W. S. Richardson, A. Sacher, J. Polym. Sci., **10**, 353 (1953). ⁴ М. П. Бурова, А. А. Коротков, Изв. АН СССР, сер. физ., **14**, 452 (1950). ⁵ А. П. Александров, Тр. I и II конференций по высокомолекулярным соединениям АН СССР, 1945, стр. 7. ⁶ W. S. Richardson, J. Polym. Sci., **13**, 321 (1954).

Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ, В. Ф. МИРОНОВ и В. Г. ГЛУХОВЦЕВ

ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ДИХЛОРИЗОПРОПИЛТРИХЛОРСИЛАНОВ И МЕТИЛИРОВАНИЕ ХЛОРИЗОПРОПЕНИЛТРИХЛОРСИЛАНОВ

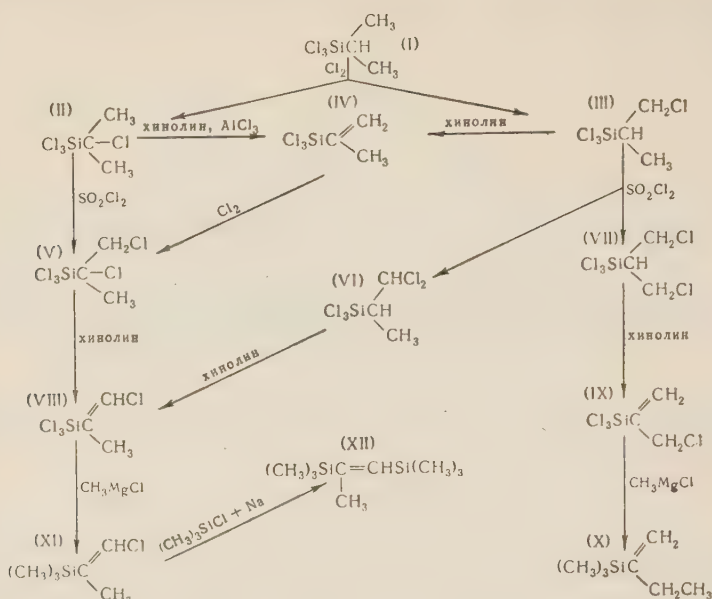
В предыдущих работах (^{1,2}) мы отмечали, что в отличие от β -хлорэтилтрихлорсилана, претерпевающего при метилировании так называемый β -распад (³),



β -хлорвинилтрихлорсилан метилируется без β -распада. Было также найдено, что 1,2-бис(триметилсилил)этилен $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH} = \text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ характеризуется необычайно высокой экзальтацией молекулярной рефракции MR_D и очень широкой и интенсивной линией характеристической частоты двойной связи в спектрах комбинационного рассеяния света. Указанные явления были объяснены σ — σ -сопряжением связи Si—C со связями C—Cl или Si—C, разделенными кратной связью. В свете сказанного мы наметили пути синтеза близких гомологов вышеупомянутых соединений.

Изопропилтрихлорсилан (I) ранее (⁴) хлорировался лишь хлористым сульфуром, причем α - и β -хлоризопропилтрихлорсиланы (II) и (III) были получены в соотношении 1 : 3 и с выходом в 33%. При фотохимическом хлорировании $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{SiCl}_3$, проведенном нами хлором в условиях, ранее описанных (⁵), получено соотношение α - и β -изомеров (II) и (III) 1 : 1,7 и выход их составлял 92%. Дальнейшее хлорирование α -хлоризопропилтрихлорсилана (II) хлористым сульфуром привело к единственно возможному дихлориду: $\alpha\beta$ -дихлоризопропилтрихлорсилану (V) с т. пл. от 23 до 27° (см. схему 1). В случае хлорирования в тех же условиях β -хлоризопропилтрихлорсилана (III) можно было рассчитывать на образование трех дихлоридов (V), (VI) и (VII). Однако (V) здесь, повидимому, не образовался, так как мы выделили только два вещества, и оба они застывали ниже —50°. Впрочем, не исключена возможность присутствия (V) в (VI) в виде небольшой примеси. Дегидрохлорирование хинолином трех дихлоридов (V), (VI) и (VII) привело к образованию двух теоретически возможных форм хлоризопропенилтрихлорсиланов (VIII) и (IX). Строение соединений (V), (VI), (VII), (VIII) и (IX) доказывается как методом их получения, так и последующими превращениями (см. схему 1). Метилирование 2-трихлорсилил-1-хлорпропена-1 (VIII) и 2-трихлорсилил-3-хлорпропена-1 (IX) прошло без какого-либо β -распада. Особенно интересные результаты были получены в последнем случае, где полярные связи Si—C и C—Cl разделены не кратной, а ординарной связью, т. е. так же как и в $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, однако β -распада здесь не произошло, повидимому вследствие наличия в молекуле кратной связи и σ — π сопряжения ее со связью C—Cl. Это обстоятельство обуславливает, кроме того, еще и особенно высокую активность в β -положении хлора, который легко заместился на метильный радикал. Конденсацией α -метил- β -хлорвинилтриметилсилана (XI) с триметилхлорсиланом, под действием натрия, был получен 1,2-бис(триметилсилил)метилэтилен (XII). Этот ближайший гомолог ранее синтезированного

1,2-бис(триметилсилил)этилена (^{1,2}) также обладает значительной экзальтацией молекулярной рефракции.



Интересные результаты показало дегидрохлорирование соединений (II) и (III) хлористым алюминием. β -Хлорид (III) даже при проведении процесса в вакууме образует лишь тяжелое масло (повидимому, продукт полимеризации изопропенилтрихлорсилана). α -Хлорид (II) при перегонке с каталитическим количеством AlCl_3 , с выходом 44,5%, превратился в (IV), а α -хлорэтилтрихлорсилан в аналогичных условиях образовал винилтрихлорсилан с выходом всего лишь 15%. Далее оказалось, что α -хлорид (II) дегидрохлорируется с выходом 21,5% даже хинолином, в то время как α -хлорэтилтрихлорсилан под действием хинолина образует винилтрихлорсилан с выходом всего лишь в 10%. Все это свидетельствует о большей склонности к отщеплению хлора, стоящего у третичного α -углерода, чем у вторичного α -углерода. Присоединив хлор к (IV), мы получили дихлорид (V), тождественный по свойствам дихлориду, полученному хлорированием соединения (II). Однако температуры замерзания дихлоридов (V), полученные этими различными путями, расходятся на $\sim 10^\circ$, вероятно из-за незначительных примесей. Следует также отметить, что вещества, полученные при дегидрохлорировании (V) и (VI), несколько различаются по n_D^{20} , но имеют полностью идентичные спектры комбинационного рассеяния света (определено Ю. П. Егоровым). В табл. 1 приведены физические свойства и анализы синтезированных соединений (соединения, отмеченные звездочками, получены впервые).

Экспериментальная часть

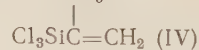
Изопропил трихлорсилан $\text{Cl}_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$ (I). К 1550 г SiCl_4 в 0,5 л эфира, помещенных в 4-литровую колбу, при охлаждении и энергичном размешивании добавлен $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$, приготовленный из 146 г Mg и 780 г бромистого изопропила в 1,5 л эфира. На следующий день, после 1,5-часового кипячения содержимое колбы отфильтровано от магниевых солей, промытых два раза свежим эфиром. Перегонка на колонке дала 536 г вещества (I); т. кип. $119\text{--}120^\circ$; α -Хлоризопропил трихлорсилан $\text{Cl}_3\text{SiCCl}(\text{CH}_3)_2$ (II). β -Хлоризопропил трихлорсилан $\text{Cl}_3\text{SiCHCH}_3(\text{CH}_2\text{Cl})$ (III). В колбу прибора (⁵) помещено 1051 г вещества (I). Хлорирование проводилось до температуры в колбе

Таблица 1

Соединения	Т. кип. °С	Давл. мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	$M^R D$		Выход %	Найдено, %				Вычислено, %				
					найд.	выч.		C	H	Si	Cl	C	H	Si	Cl	
I $C_3SiCH(CH_3)_2$ II $Cl_3SiCH(CH_3)_2$ III $C_3SiCH(CH_3)CH_2Cl$ IV $Cl_3SiC=CH_2$	119 151 164 113,5	745 744 744 731	1,4335 — 1,4670 1,4453	1,2024 — 1,3520 1,2285	38,39 43,42 37,99	38,43 43,27 37,98	51 92	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	
— V A* $C_3SiCl(CH_3)CH_2Cl$ V B* То же VI* $Cl_3SiCH(CH_3)CHCl_2$ VII* $C_3SiCH(CH_2Cl)_2$ VIII* $Cl_3SiC=CHCl$	188,5 191 192,5 205 154	740 752 754 754 737	— 1,4870 1,4863 1,4940 1,4815	— 1,4711 1,4760 1,4947 1,3830	— 48,18 47,96 48,00 43,24	— 48,11 48,11 48,11 42,80	61 91,5 85,5 36	14,96 14,96 — — 16,12	2,22 2,01 — — 1,77	11,31 11,22 — 11,62 13,51 13,57	70,92 70,80 — 71,46 71,50 71,68 68,17	14,62 — 14,62 14,62 17,16	2,04 — 2,04 2,02 1,92	11,39 — 11,39 11,39 13,37	71,93 — 71,93 71,93 67,54	— — — — — — — —
— VIII B* То же IX* $Cl_3SiCCH_2CH_3$ X* $(CH_3)_3SiCCH_2CH_3$ XI* $(CH_3)_3SiC=CHCl$ XII* $(C_4H_9)_3SiC=CHSi(CH_3)_3$	153 164 110 137,5 163,5	743 750 771 752 759	1,4780 1,4794 1,4195 1,4500 1,4435	1,3820 1,3967 0,7482 0,9045 0,7809	43,00 42,65 43,28 44,48 63,36	42,80 42,80 43,20 43,91 62,59	29 36,5 45,5 65 60	— 17,05 17,15 65,40 69,70 48,56 48,69 58,49 58,10	— 1,85 1,90 12,85 12,70 8,75 8,84 12,00 12,10	— 13,30 13,51 21,50 21,35 19,04 18,85 29,60 29,80	67,80 67,60 — — 23,30 23,75 — —	17,46 — 65,53 — 48,45 — 57,97	1,92 — 12,57 21,89 8,81 — 11,89	13,37 — — 21,89 — 18,88 30,13	67,54 — — — 23,84 — —	— — — — — — — —

148°, на что потребовалось 63 часа. Разгонка полученных 1170 г продукта дала 230 г исходного вещества (I), 340 г (II), т. кип. 151°, и 560 г (III), т. кип. 164°. Кубовых остатков 33 г.

Изопропенилтрихлорсилан



А. Смесь из 74 г (II) и 64 г хинолина перегнана из колбы с обычной скоростью до температуры 220°. Перегонкой дистиллата на колонке получено 13 г (IV), т. кип. 115—116° и исходного вещества (II) 21 г.

Б. 73 г (II) перегнаны из колбы с обычной скоростью в присутствии 1 г $AlCl_3$. Перегонкой дистиллата на колонке получено 27 г (IV), т. кип. 116° и исходного вещества (II) 6 г.

$\alpha\beta$ -Дихлоризопротилтрихлорсилан $Cl_3SiCCH_2CH_2Cl$ (V).

А. Смесь из 230 г α -хлорида (II), 155 г SO_2Cl_2 и 0,5 г перекиси бензоила нагревалась в течение 10 час., до прекращения газообразования. В течение реакции два раза добавлялось еще по 0,5 г перекиси бензоила. Перегонкой на колонке выделено 10 мл SO_2Cl_2 , 100 г исходного α -хлорида (II) и 92 г дихлорида (V), т. кип. 188,5°, n_D^{30} 1,4845, т. пл. от 23 до 27. Вышекипящей жидкости выделено 31 г и кубовых остатков 10 г.

Б. Через 59 г вещества (IV) пропускался хлор в течение 20 час. Периодически наступает резкое разогревание. Перегонка после достижения теоретического прироста веса дала 76 г дихлорида (V), т. кип. 191° (752), n_D^{20} 1,4840. Однако его т. пл. от —7 до +13°, что обусловлено, вероятно, незначительными примесями.

1,1-Дихлор-2(трихлорсилил)пропан $\text{Cl}_3\text{SiCH}(\text{CH}_3)\text{CHCl}_2$ (VI). 1,2-дихлор-2(трихлорсилил)пропан $\text{Cl}_3\text{SiCH}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ (VII). Смесь из 303 г β -хлорида (III), 230 г SO_2Cl_2 и 0,5 г перекиси бензоила нагревалась 8 час. Когда газообразование ослабевало, добавлялось еще два раза по 0,5 г перекиси бензоила. При перегонке на колонке получено 67,6 г исходного вещества (III), 116 г дихлорида (VI), т. кип. 192,5° и 117 г дихлорида (VII), т. кип. 205°. В кубовых остатках 20 г смолы. Охлаждение дихлорида (VI) до —50° кристаллизации не вызывает.

α -Метил- β -хлорвинилтрихлорсилан $\text{Cl}_3\text{SiC}=\text{CHCl}$ (VIII).

А. Из колбы медленно перегоняется смесь из 80 г дихлорида (V) и 50 г хиолина. Дестиллат затем отфильтровывается от хлопьев соли и перегоняется на колонке. Получено 18 мл SiCl_4 и 24 г соединения (VIII), т. кип. 154—154,5°.

Б. Подобным же образом из 116 г дихлорида (VI) и 73 г хиолина было получено 8 мл SiCl_4 и 24 г соединения (VIII), т. кип. 153°. Выход 29,5%. Спектры комбинационного рассеяния света этого соединения полностью совпадают со спектрами для соединения (VIII), полученного в синтезе А.

3-хлор-2(трихлорсилил)пропен-1 $\text{Cl}_3\text{SiC}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ (IX). Обычным путем из 117 г дихлорида (VII) и 73 г хиолина получено 36 г вещества (IX), т. кип. 164°.

α -Этилвинилтриметилсилан $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ (X). К CH_3MgCl , приготовленному из 15 г Mg в 0,25 л эфира добавлено 35 г (IX). На следующий день содержимое колбы кипятилось 3 часа и затем было разложено водой. Из эфирного слоя после его сушки CaCl_2 выделено на колонке 9,8 г вещества (X), т. кип. 110°.

α -Метил- β -хлорвинилтриметилсилан $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}=\text{CHCl}$ (XI). К CH_3MgCl , полученному из 23 г Mg в 0,5 л эфира, добавлено 51 г соединения (VIII). После обычной обработки получено 23,4 г вещества (XI), т. кип. 137,5°.

1,2-бис-(триметилсилил)метилэтилен $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ (XII). 10 г Na расплавлены в 60 мл кипящего толуола и быстро вращающейся мешалкой раздроблены до пылевидного состояния. После охлаждения толуол сливается и заменяется 200 мл эфира. Далее в колбу добавляется 20 г $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, 1 мл этилацетата и ~5 мл (XI). После начала реакции вливается 22 г (XI). После 5 час. кипячения содержимое колбы было отфильтровано от соли, которая промыта свежим эфиром. Перегонкой на колонке выделено 16,5 г дисилана (XII), т. кип. 163,5° (759).

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21 III 1956

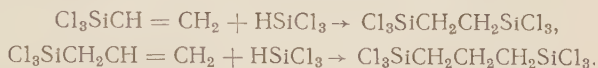
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев, А. Д. Петров, ДАН, 104, № 6, 865 (1955). ² А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Д. Машанцер, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, № 5. ³ А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 4, 635. ⁴ L. H. Sommer, F. J. Evans, J. Am. Chem. Soc., 76, 1186 (1954). ⁵ В. А. Пономаренко, В. Ф. Миронов, ДАН, 94, № 3, 485 (1954).

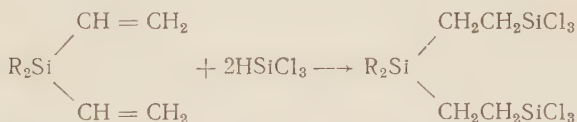
Академик А. В. ТОПЧИЕВ, Н. С. НАМЕТКИН, Т. И. ЧЕРНЫШЕВА и С. Г. ДУРГАРЬЯН

НЕКОТОРЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ДИСИЛАНПРОПАНА

В 1947 г. был описан ⁽¹⁾ новый метод получения кремнийорганических соединений, содержащих углеродный мостик между атомами кремния. Авторами были получены гексахлордисиланэтан и гексахлордисиланпропан по следующим схемам:



В 1953 г. было опубликовано исследование ⁽²⁾, в котором описывалось получение кремнийорганических соединений при взаимодействии алкилвинилсиланов и алкиларилвинилсиланов с трихлорсиланом в присутствии перекиси ацетила:



Нам представлялось интересным изучить реакции различных аллилсиланов с соединениями кремния, содержащими связь Si—H. Синтезы проводились по следующей схеме:



где A—CH₃; C₂H₅; C₄H₉; C₆H₅; Cl; B—Cl; C₆H₅.

Проведенное исследование показало, что активность двойной связи в аллилсиланах к реакциям присоединения зависит от природы замещающих атомов и групп, связанных с кремнием. Так, реакции триметилаллилсилана и триэтилаллилсилана с трихлорсиланом, проведенные в присутствии перекиси бензоила при температуре 50°, практически не проходили. В случае применения трибутилаллилсилана в тех же условиях выход продукта присоединения составляет 13%. Продукты присоединения трихлорсилана к триметилаллилсилану и триэтилаллилсилану были получены лишь в автоклаве при температуре 100—120°; однако и в этом случае выход оставался незначительным, соответственно 2,5—10%.

Приведенные данные указывают, что с ростом органических радикалов в триалкилаллилсиланах активность двойной связи у аллильного радикала увеличивается. При замене алкильных радикалов в триалкилаллилсиланах на заместители с электроотрицательным характером (фенильный радикал или хлор) двойная связь в аллильном радикале становится еще более активной. Так, при реакции трихлорсилана с фенилдиметилаллилсиланом выход фенилдиметилтрихлордисиланпропана был равен 22%, а с трихлораллилсиланом выход гексахлордисиланпропана составлял 62%.

Аналогичные результаты получены нами при реакциях аллилпроизводных кремния с трифенилсиланом. При взаимодействии трифенилсилана с триметилаллилсиланом получен триметилтрифенилдисиланпропан с выходом

Соединения, полученные при взаимодействии аллилпроизводных кремния с трихлорсиланом

Таблица 1

Соединение	Формула	Т. кип., °C	Давление мм рт. ст.	Т. пл., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD		Cl, %	
							найд.	выч.	найд.	выч.
Трихлортриметилдисиланпропан	$(CH_3)_3SiC_3H_6SiCl_3$	93—94	40	—	1,4016	1,4511	61,05	61,98	42,93	42,42
Трихлортриэтилдисиланпропан	$(C_2H_5)_3SiC_3H_6SiCl_3$	98—100	5	—	1,0659	1,4673	75,91	75,84	42,76	35,20
Трихлортрибутилдисиланпропан	$(C_4H_9)_3SiC_3H_6SiCl_3$	189—191	7	—	1,0460	1,4803	104,03	103,62	33,81	36,43
Фенилдиметилтрихлордисиланпропан	$C_6H_5(CH_3)_2SiC_3H_6SiCl_3$	173—175	7	—	—	—	81,81	82,58	27,21	27,30
Гексахлордисиланпропан	$Cl_3SiC_3H_6SiCl_3$	115—117	4	29—30	—	—	—	—	33,85	34,08
									67,37	68,48

Кремнеуглеродороды ряда дисиланпропана

Таблица 2

Соединение	Формула	Т. кип., °C	Давление мм рт. ст.	Т. пл., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD		Найд., %		Выч., %	
							найд.	выч.	С	Н	С	Н
Гексаметилдисиланпропан	$(CH_3)_6Si_2C_3H_6Si(CH_3)_3$	164—166	748	—	0,7568	1,4254	63,30	63,06	57,30	12,25	57,37	12,74
Гексаэтилдисиланпропан	$(C_2H_5)_6Si_2C_3H_6Si(CH_3)_3$	112—113	5	—	0,8241	1,4628	90,87	90,84	57,25	12,30	57,30	12,74
Гексабутилдисиланпропан	$(C_4H_9)_6Si_2C_3H_6Si(CH_3)_3$	210—212	5	—	0,8400	1,4680	145,93	146,26	65,91	13,40	65,88	13,31
Гексафенилдисиланпропан	$(C_6H_5)_6Si_2C_3H_6Si(CH_3)_3$	—	209,5—210	—	—	—	—	—	73,46	13,31	73,46	13,31
Триметилтрифенилдисиланпропан	$(CH_3)_3SiC_3H_6Si(C_6H_5)_3$	—	173—175	—	—	—	—	—	83,08	6,47	83,08	6,47
									83,29	6,48	83,29	6,47
									76,88	8,01	76,88	8,01
									76,86	7,89	76,86	7,89

2,8%, а с трифенилаллилсиланом получен гексафенилдисиланпропан с выходом 36%.

При взаимодействии хлорпроизводных дисиланпропана с литийалкилами получен ряд гексаалкилпроизводных дисиланпропана.

Экспериментальная часть

Аллилпроизводные кремния получались при взаимодействии аллилмагнийбромида с четыреххлористым кремнием или триалкилхлорсиланами. Трихлораллилсилан, триметилаллилсилан, триэтилаллилсилан и трибутилаллилсилан по своим свойствам соответствовали литературным данным⁽³⁾. Фенилдиметилаллилсилан и трифенилаллилсилан по своим свойствам несколько отличались от приведенных в литературе^(4, 5).

Фенилдиметилаллилсилан. Из 60 г фенилдиметилхлорсилана, 24 г магния и 121 г бромистого аллила получено 38 г (выход 61,7%) фенилдиметилаллилсилана; т. кип. 90° при 4 мм; d_4^{20} 0,8915; n_D^{20} 1,5069; найдено MR_D 58,76; для $C_{11}H_{16}Si$ вычислено MR_D 58,74.

Найдено %: С 75,05; 74,80; Н 9,16; 9,14
 $C_{11}H_{16}Si$. Вычислено %: С 74,96; Н 9,15

Трифенилаллилсилан. Из 57 г трифенилхлорсилана, 20 г магния и 100 г бромистого аллила получено 23,5 г (выход 40,7%) трифенилаллилсилана; т. кип. 190° при 5 мм; т. пл. 90—91°.

Найдено %: С 83,41; 83,58; Н 6,54; 6,43
 $C_{21}H_{20}Si$. Вычислено %: С 83,95; Н 6,70

Гексахлордисиланпропан. Смесь из 10 г аллилтрихлорсилана, 20 г трихлорсилана и 0,5 г перекиси бензоила нагревалась 18 час. при температуре 40—60°. Получено 11,2 г; выход 62,2%.

Триметилтрихлордисиланпропан. Смесь из 65 г триметилаллилсилана, 487 г трихлорсилана и 5 г перекиси бензоила нагревалась 18 час. в автоклаве при температуре 100—120° и давлении 300 атм. Получено 2,0 г; выход 2,5%.

Триэтилтрихлордисиланпропан. Смесь из 92 г триэтилаллилсилана, 540 г трихлорсилана и 10 г перекиси бензоила нагревалась 12 час. в автоклаве при 100—120°. Получено 7 г; выход 10%.

Трибутилхлордисиланпропан. Смесь из 47 г трибутилаллилсилана, 82 г трихлорсилана и 5 г перекиси бензоила нагревалась при температуре 40—60° в колбе в течение 18 час. Получено 10 г; выход 13,2%.

Фенилдиметилтрихлордисиланпропан. Смесь из 35 г диметилфенилаллилсилана, 55 г трихлорсилана и 4 г перекиси бензоила нагревалась 16 час. при температуре 40—60°. Получено 13,6 г; выход 22%.

Гексаметилдисиланпропан. К метиллитию, приготовленному из 15 г лития, 153 г иодистого метила в 400 мл эфира, приливалось 18 г гексахлордисиланпропана. Реакционная смесь нагревалась 8 час. на кипящей водяной бане. Получено 9,2 г; выход 85%.

Гексаэтилдисиланпропан. К литийэтилу, приготовленному из 7 г лития, 54 г бромистого этила в 200 мл эфира, приливалось 16 г триэтилтрихлордисиланпропана. Реакционная смесь нагревалась 10 час. на кипящей водяной бане. Получено 12 г; выход 81%.

Гексабутилдисиланпропан. К литийбутилу, приготовленному из 9 г лития, 95 г бромистого бутила в 300 мл эфира, приливалось 14 г трибутилтрихлордисиланпропана. Реакционная смесь нагревалась 6 час. Получено 10 г; выход 60,9%.

Гексафенилдисиланпропан. Смесь из 10 г трифенилаллилсилана, 25 г трифенилсилана (т. пл. 43°) и 1 г перекиси бензола в

100 мл нормального гептана нагревалась 10 час. при 100°. Получено 6,8 г; выход 36,4%.

Триметилтрифенилдициланпропан. Смесь из 20,5 г триметилаллилсилана, 44,8 г трифенилсилана и 3 г перекиси бензоила в 200 мл нормального гептана нагревалась 28 час. при 60° и 10 час. при 100°. Получено 1,8 г; выход 2,8%.

Анализы на галоид проводились И. И. Кареловой.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
30 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. A. Burkhard, R. H. Kriebble, J. Am. Chem. Soc., 69, 2687 (1947).
² M. Kanazashi, Bull. of the Chem. Soc. of Japan, 26, 493 (1953). ³ А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, ДАН, 75, 707 (1950). ⁴ А. Д. Петров, Л. И. Шуковская, ЖОХ, 25, 1128 (1955). ⁵ А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, ОХН, 635 (1952).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. С. ЗУЕВ

О ФОТОВУЛКАНИЗАЦИИ БУТИЛКАУЧУКА И СКБ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 17 III 1956)

Известно, что под действием света каучуки и их вулканизаты сильно изменяют свои механические свойства, при этом, кроме процессов окисления, существенную роль могут играть и процессы фотовулканизации с участием серы (¹).

Учитывая широкий интерес, проявленный в последнее время к вопросам радиационной вулканизации* полимеров (²), а также возможность при помощи фотовулканизации уменьшить влияние фотодеструкции на механические свойства некоторых полимеров, мы провели исследование фотовулканизации бутилкаучука (деструктурируется при освещении) и СКБ (структурируется при освещении).

Исследование проводилось на пленках (200 μ) очищенного бутилкаучука с молекулярным весом около 42000 и ненасыщенностью около 1%**. Сера применялась как обычная (дважды перекристаллизованная), так и радиоактивная S^{35} .

Полученные из раствора каучука с серой пленки на целлофане облучались лампой ПРК-7 через светочувствительный из стекла пирекс и дистиллированную воду с расстояния 25 см. Затем определялись: спектр поглощения, статический модуль (³) через 30 мин. и через сутки после нагружения. В предварительно экстрагированных образцах определялось количество оставшейся свободной серы (по интенсивности излучения S^{35}).

СКБ, не содержащий неозона Д, переосаждался из бензольного раствора. При освещении пленок СКБ (200 μ) использовались светочувствительные УФС-1, ЖС-4 и ОС-5 (⁴). После облучения пленок СКБ определялся их статический модуль через 30 мин. после нагружения.

При облучении бутилкаучука, содержавшего от 0,25 до 2,5% серы, нами был обнаружен ярко выраженный оптимум фотовулканизации (см. рис. 1) по изменению модуля со временем освещения*** (подобно тому как это имеет место при тепловой вулканизации (⁵)) и оптимум по изменению скорости фотовулканизации с увеличением концентрации серы.

Природа оптимума по изменению модуля со временем освещения. Можно было предположить, что процесс связывания серы, сопровождающийся структурированием каучука, идет за счет света, поглощаемого свободной серой (т. е. с длиной волны $\lambda < 450$ м μ). По мере связывания серы, как мы показали, поглощение света увеличивается (так, E для λ 450 м μ увеличивается с 0,1 до 2 после 30 час. облучения) и спектр поглощения системы расширяется вплоть до инфракрасной области. Поглощение света образовавшимися при фотовулканизации сернистыми соединениями ведет к деструкции полимера. Таким образом, по мере связывания серы роль процессов деструкции увеличивается за счет роста поглощения света,

* Воздействие излучений с большими энергиями на высокополимеры имеет ряд сходных черт с действием света.

** Ненасыщенность бутилкаучука определялась А. Ф. Постовской.

*** Т. е. при освещении наблюдается вначале рост модуля, а затем его уменьшение.

а структурирование уменьшается из-за истощения свободной серы. Вследствие этого и появляется оптимум по изменению модуля со временем освещения. Эта точка зрения доказывается тем, что при облучении фотовулканизата в области, расположенной до оптимума, светом, прошедшим через раствор серы в бензоле (т. е. не содержащим лучей, способных вызвать структурирование), имеет место деструкция фотовулканизата бутилкаучука (рис. 1, 5).

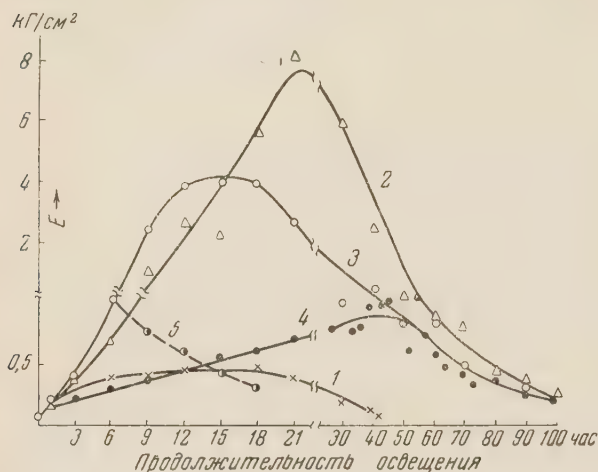


Рис. 1. Кинетика фотовулканизации бутилкаучука. Концентрация серы: 1 — 0,25%; 2 — 0,5%; 3 — 1%; 4 — 2,5%; 5 — освещение через раствор серы в бензоле

маскировать рост числа актов деструкции при увеличении абсорбционной способности полимера в процессе фотовулканизации.

Для обнаружения фотодеструкции СКБ был поставлен следующий опыт. Пленки СКБ, содержавшие 0—2,5% серы, облучались через светофильтр УФС-1 (рис. 2) (пропускает в области длин волн 240—400 м μ , поглощает видимый свет, вызывающий деструкцию) с целью ослабить деструкцию, имеющую место при фотовулканизации. Через 6 час. фильтр УФС-1 был заменен на светофильтр ОС-5 (пропускает свет с $\lambda > 440$ м μ). Излучение, проходящее через ОС-5, должно было вызвать в основном фотодеструкцию вулканизата.

Как видно из рис. 2, в фотовулканизатах, содержащих 1 и 1,5% исходной свободной серы, деструкция действительно имела место*. Это указывает на неустойчивый характер серных связей, разрушающихся под действием поглощаемого ими видимого света. Отсутствие фотодеструкции в образцах с 0,25 и 2,5% исходной серы объясняется тем, что в них сравнительно слабо прошла фотовулканизация (кривая 5 на рис. 2 почти не

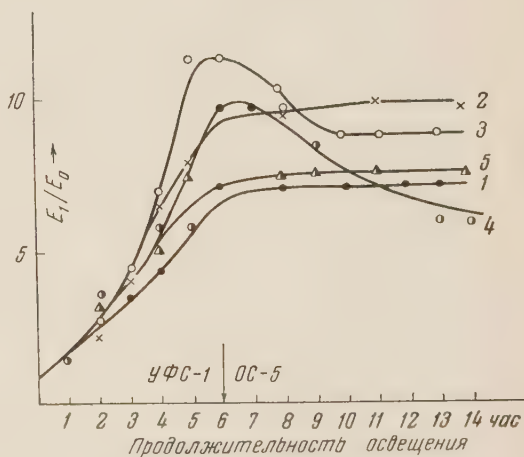


Рис. 2. Кинетика фотовулканизации СКБ через светофильтры УФС-1 и ОС-5. Концентрация серы: 1 — 0%; 2 — 0,25%; 3 — 1%; 4 — 1,5%; 5 — 2,5%

* Освещение СКБ с серой светом без указанных светофильтров, а также с каждым из них в отдельности приводит к монотонному увеличению E_1/E_0 .

отличается от кривой 1 для образца без серы) и образовалось мало структур, способных разрушаться при облучении.

Мы проследили, связан ли оптимум фотовулканизации бутылкаучука с кинетикой присоединения серы, с характером серных связей и их подвижностью. Кинетика присоединения серы представлена на рис. 3.

Из этих данных следует, что: 1) основная часть серы присоединяется до момента достижения оптимума, однако и после оптимума идет медленное присоединение серы (за исключением случая с 0,25% серы, где сера присоединяется полностью к моменту достижения оптимума); 2) наибольшее количество присоединенной серы 0,4—0,5%. Если считать, что вся сера присоединяется по двойным связям, и учесть, что часть двойных связей бутылкаучука (из числа около 1%) израсходована на окисление, то расчет показывает, что серные связи должны быть полисульфидными. Это подтверждается тем, что кипячением в течение 200 час. фотовулканизата бутылкаучука с сульфитом натрия извлекается 55—65% связанной серы.

Подвижность* связанной серы вблизи оптимума увеличивается. Пленка экстрагированного фотовулканизата (2,5% исходной серы S^{35} , оптимум 45 час.) спрессовывалась с такой же пленкой, содержащей обычную серу, и прогревалась при 130° в течение 90 час. При этом у фотовулканизата, освещающегося 9, 16 и 25 час., обменивалось около 30% серы, а у 40-часового фотовулканизата — около 43%. Это свидетельствует об увеличении подвижности связанной серы с приближением к оптимуму фотовулканизации.

Зависимость оптимума фотовулканизации от концентрации серы. Оптимум по концентрации серы наблюдается как для бутылкаучука, так и для СКБ при облучении его через

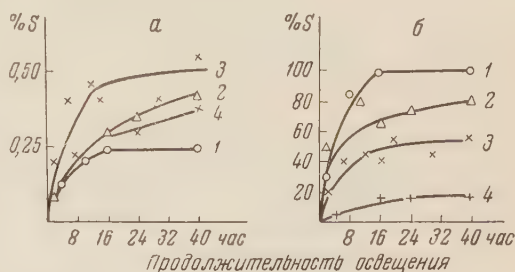


Рис. 3. Кинетика связывания серы бутылкаучуком при фотовулканизации: а — количество связанной S в % по отношению к каучуку; б — количество связанной S в % от введенной. Концентрация серы: 1 — 0,25%; 2 — 0,5%; 3 — 1%; 4 — 2,5%

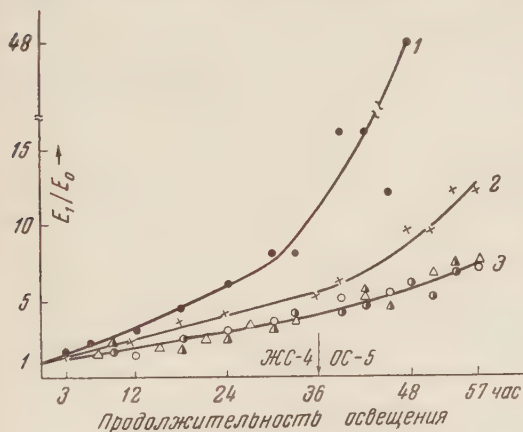


Рис. 4. Кинетика структурирования СКБ при освещении через светофильтры ЖС-4 и ОС-5. Концентрация серы: 1 — 0%; 2 — 0,25%; 3 — 0,5%; 4 — 2,5%

УФС-1. Характер концентрационной зависимости фотовулканизации, т. е. ускорение структурирования с ростом концентрации серы до определенного значения, а затем при дальнейшем росте концентрации — замедление процесса, такой же, как и действия противостарителей — фотосенсибилизаторов (7). Повидимому, и причины замедления процесса в обоих случаях одинаковы и объясняются светофильтрующим действием этих веществ.

* Определялась по методике, описанной в работе (6).

Об этом говорит следующее:

1. Более медленное связывание серы бутилкаучуком при ее содержании 2,5%, чем при 0,5% (рис. 3).

2. Вследствие светофильтрующего действия серы относительное значение процессов деструкции с ростом ее концентрации увеличивается, при этом величина модуля в оптимуме проходит через максимум.

3. При освещении СКБ с серой через светофильтр ЖС-4 (пропускает свет с $\lambda > 380$ м μ) проявляется только ее светофильтрующее действие (рис. 4).

Таким образом, в зависимости от состава света сера либо усиливает структурирование СКБ (через УФС-1), либо ослабляет его (через ЖС-4), а при облучении СКБ + 1,5% S через светофильтр БС-8 (пропускает свет с $\lambda > 350$ м μ) светофильтрующее и структурирующее действие серы компенсируются, и ее присутствие не влияет на светостарение СКБ.

В результате работы установлено, что оптимум фотовулканизации бутилкаучука объясняется увеличивающимся с продолжительностью освещения значением деструкционных процессов из-за разрушения образующихся серных структур. Деструкцию этих структур можно наблюдать и при фотовулканизации СКБ. Замедление процесса с ростом концентрации серы свыше 0,5—1% объясняется ее светофильтрующим действием.

Поступило
16 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. И. Остромысленский, ЖРФХО, 27, в. 8, 1905 (1915). ² В. Л. Карпов, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 3. ³ Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев, Тр. НИИРП, № 2 (1955). ⁴ Каталог цветного стекла. Прейскурант № 17-07 оптовых цен на оптико-механич. и оптич. изделия, Мин. оборон. пром., М., 1955, стр. 192, № 374. ⁵ R. L. Zarr, F. P. Ford, J. Pol. Sci., 9, No. 2, 97 (1952). ⁶ Н. Н. Тихомирова, А. С. Кузьминский, ЖФХ, 29, 7, 1278 (1955). ⁷ Ю. С. Зуев, А. С. Кузьминский, ДАН, 90, № 6, 1062 (1953).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. А. КЛЕЙМЕНОВ и А. М. МАРКЕВИЧ

О РОЛИ ПОВЕРХНОСТИ В РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО
РАСПАДА ОЗОНА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 24 III 1956)

В литературе прочно установилось представление о специфической роли поверхности в химической реакции. Зачастую именно с процессами, протекающими на поверхности, связано появление или исчезновение активных центров. Укажем здесь только на две работы: работу А. Б. Налбандяна и С. М. Шубиной ⁽¹⁾ о влиянии стержней, изготовленных из различных материалов, на нижний предел воспламенения смеси водорода с кислородом, иллюстрирующую гибель активных центров на поверхности сосуда, и работу М. Л. Богоявленской и А. А. Ковальского ⁽²⁾ о гетерогенном иницировании объемной реакции восстановления сернистого газа окисью углерода.

В настоящей работе была сделана попытка выяснить роль гетерогенных факторов для реакции распада озона. Опыты проводились в условиях струи при атмосферном давлении. Озон получался при прохождении тока кислорода через озонатор, и далее озонированный кислород поступал в реакционный сосуд, обогреваемый электрической печью. Содержание озона в кислороде определялось путем поглощения кислорода 5% раствором иодистого калия.

При исследовании мы воспользовались методом раздельного калориметрирования ⁽³⁾, основанного на измерении разогревов, возникающих в реакционном сосуде во время реакции. С этой целью в реактор, представляющий собой цилиндрическую трубку диаметром 29 мм, были помещены два капилляра, изготовленные из того же стекла, что и реактор; один «центральный» был расположен по оси сосуда, второй — непосредственно у стенки. В этих капиллярах помещалась дифференциальная термопара хром-константан 0,05 мм, спай которой были расположены в плоскости, перпендикулярной к оси реакционного сосуда. При помощи специального устройства термопара могла перемещаться внутри капилляров вдоль сосуда. Это позволяло измерять возникающие разогревы по длине реакционного сосуда. (Подробнее о раздельном калориметрировании в струе см. ⁽⁴⁾.)

Экспериментальные данные представлены на рис. 1, где по оси абсцисс нанесена длина реакционной зоны L и по оси ординат — разогрев ΔT . Направление потока газа слева направо. Соответственно, концентрация озона непрерывно падала в этом же направлении. Кривая 1 представляет результат опыта, проведенного при температуре 165, 8°, скорости струи 425 см³/мин. Содержание озона на входе в реакционную зону составляло 2,05% на выходе 0,89%. В этом опыте по оси сосуда был помещен капилляр равномерного сечения диаметром 1,03 мм.

При проведении опытов было замечено, что величина разогрева существенно зависит от диаметра центрального капилляра. Если, например, по оси сосуда установить капилляр неравномерного сечения, то эта зависимость может быть наглядно иллюстрирована. Кривая 2 представляет величину разогрева для опыта, проведенного с неравномерным капилляром. Ха-

рактеристика капилляра изображена кривой 3. По оси ординат отложен диаметр капилляра d . Этот опыт был проведен при температуре 166° и скорости струи, равной $398 \text{ см}^3/\text{мин}$. Содержание озона на входе в реакционную зону составляло $1,90\%$, на выходе $0,85\%$. Сравнивая кривые 1, 2 и 3, легко видеть, что с увеличением диаметра капилляра разогрев значительно понижается, и кривая 2 ниже даже имеет минимум, несмотря на то, что концентрация озона монотонно падает в направлении потока газа.

Своеобразный ход кривой 2 специфичен только для реакции распада озона. В том же сосуде, с тем же неравномерным капилляром была проведена реакция окисления метана в присутствии озона. Условия этого опыта были следующие: температура $150,8^\circ$, скорость струи газа $140 \text{ см}^3/\text{мин}$; состав газовой смеси: метана 17% , кислорода 17% ; содержание озона на входе в реакционную зону составляло $0,24\%$, на выходе $0,038\%$. Значения ΔT для этого опыта представлены кривой 4. График показывает отсутствие зависимости ΔT от диаметра капилляра (наблюдавшейся в случае кривой 2). Такая зависимость разогрева ΔT от диаметра центрального капилляра (кривая 2) для реакции распада озона указывает на наличие значительного по тепловому эффекту гетерогенного процесса. Тот факт, что с увеличением радиуса капилляра наблюдается именно понижение разогрева ΔT , указывает, что этот гетерогенный процесс эндотермичен. В числе возможных элементарных стадий реакции распада озона имеется только единственный возможный при этих температурах эндотермический процесс $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O} - 25,2 \text{ ккал/моль}$, только за счет которого и можно объяснить наблюдаемую зависимость разогрева ΔT от диаметра капилляра.

Таким образом, реакция распада озона включает, повидимому, две стадии: эндотермическую стадию диссоциации молекулы озона, которая протекает на стенках сосуда, и последующую гомогенную экзотермическую реакцию, в которой участвуют образовавшиеся на поверхности сосуда атомы кислорода. Представление о существовании гетерогенных процессов в реакции распада озона не является новым. В литературе имеются указания о каталитическом влиянии, например, частичек пыли. Реакция очень энергично протекает на катализаторе (перекись бария, промотированная окисью серебра ⁽⁵⁾) уже при $40-50^\circ$. Глиссман и Шумахер ⁽⁶⁾ и Белтон, Гриффитс и Мак-Кеон ⁽⁷⁾ указывают, что наряду с гомогенной протекает и гетерогенная реакция. К этому же выводу приходят Гартек и Дондес ⁽⁸⁾, изучавшие реакцию при 100° в сосуде, заполненном стеклянной ватой. Эти авторы предполагают, что в объеме осуществляется термическое равновесие $\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{O}$, и атомы кислорода диффундируют к поверхности, на которой рекомбинируют.

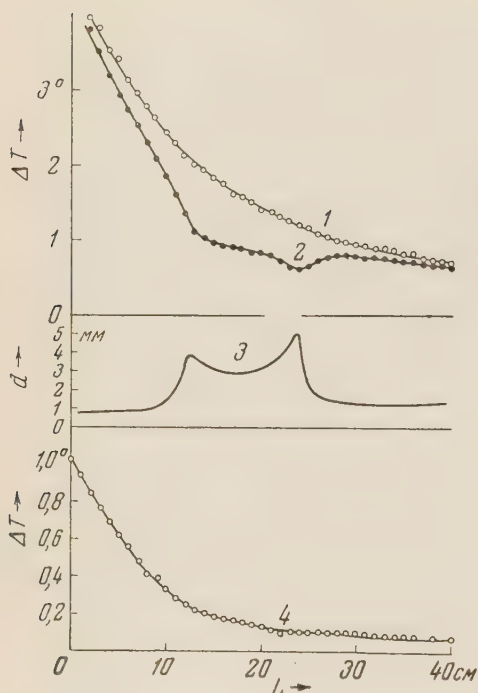


Рис. 1. Сопоставление кривых разогрева для различных реакций. 2 — реакции распада озона; 4 — реакция окисления метана в присутствии малых добавок озона (2 и 4 получены для неравномерного капилляра (см. 3)); 1 — то же, что 2, для равномерного капилляра

Если бы представления Гартека и Дондеса о рекомбинации атомов кислорода на поверхности реакционного сосуда были справедливы, то мы должны были бы наблюдать экзотермическую гетерогенную реакцию, связанную с процессом рекомбинации $O + O \rightarrow O_2 + 117$ ккал/моль. В этом случае кривая 2 в наших опытах с неравномерным капилляром должна была бы показать не понижение, как это происходит в действительности, а повышение разогревов ΔT на участке утолщения центрального капилляра.

Таким образом, мы полагаем, что представление о гомогенной диссоциации молекул озона и рекомбинации атомов кислорода на поверхности сосуда ошибочно. В действительности при реакции распада озона с гетерогенным процессом нужно связывать не рекомбинацию, а именно инициирование атомов кислорода.

Сильный эффект понижения разогрева на утолщенной части капилляра говорит о том, что гетерогенная эндотермическая доля тепла в общем тепловом балансе реакции велика. Это, в свою очередь, показывает, что реакция термического распада озона, повидимому, не является цепной, либо в случае ее цепного характера не может иметь длинных цепей.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
21 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Б. Налбандян, С. М. Шубина, ЖФХ, 20, 1249 (1946). ² М. Л. Богоявленская, А. А. Ковальский, ЖФХ, 20, 1325 (1946). ³ А. А. Ковальский, Докторская диссертация, ИХФ АН СССР, 1946. ⁴ А. М. Маркевич, ЖФХ, 30, № 4, 735 (1956). ⁵ Герм. патент, В 201, 259 и В 201, 969. ⁶ A. Glissman, H. J. Schumacher, Zs. phys. Chem., B, 21, 323 (1933). ⁷ J. W. Belton, R. O. Griffith, McKeown, J. Chem. Soc., 1926, 3153. ⁸ P. Harteck, S. Dondes, J. Chem. Phys., 21, 2240 (1953).

Н. Н. ЛЕЖНЕВ и А. С. КУЗЬМИНСКИЙ

О ВЛИЯНИИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ПОВЕРХНОСТИ САЖ НА СВОЙСТВА ТЕРМОВУЛКАНИЗАТОВ ДИВИНИЛСТИРОЛЬНОГО ПОЛИМЕРА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 25 III 1956)

Известно, что технически ценные свойства высокоэластических материалов (резин) значительно улучшаются введением активных наполнителей — саж, влияющих также на скорость и характер старения резины в условиях хранения и эксплуатации.

Окисление каучука кислородом в дисперсной системе каучук — сажа естественно рассматривать как процесс, усложненный адсорбционными и каталитическими явлениями на поверхности сажевых частиц. Адсорбционные процессы, как известно, имеют большое значение в усилении резины ⁽¹⁾; при этом существенно, что характер и прочность связи сажевых частиц между собой и с каучуком обусловлены не только дисперсностью, но и природой поверхности сажи, ее неоднородностью (энергетической и химической*).

Сажа оказывает существенное влияние на поведение серы, ускорителей вулканизации и антиоксидантов при вулканизации и при старении резины. По нашим данным, некоторые из этих веществ адсорбируются сажами не только физически, но и реагируют химически с кислородными группами поверхности окисленных саж.

При исследовании природы окисления и старения наполненных сажами резины, в частности характера необратимых изменений механических параметров сажевых вулканизатов при окислении, необходимо учитывать влияние поверхности сажи на эти процессы.

Для решения вопроса о роли кислорода, хемисорбированного сажей, в изменении механических параметров вулканизата нами исследованы системы, состоящие только из сажи и каучука (содержащего антиоксидант). Использованы отечественные сажи: канальная (К), печная (П), термическая стандартная (Т) и высокодисперсная (Т_в), а также два образца в разной степени окисленной канальной сажи (К_{ок-1} и К_{ок-2}). Исследовалось влияние этих саж на термовулканизацию дивинил-стирольного каучука СКС30А, на старение и окисление термовулканизатов и на их механические

Таблица 1

Сажа	Зола, %	Влага, %	Летучие при 800°, %	Элемент состав в %			Удельн. поверх., м ² /г
				С	Н	О	
К	0,02	2,40	3,6	95,4	0,77	3,4	93
П	0,08	0,20	3,0	98,9	0,25	0,7	36
Т	0,04	0,00	0,1	99,4	0,57	0,1	11
Т _в	0,05	0,03	0,3	99,1	0,41	0,3	29
К _{ок-1}	—	4,21	13,4	89,0	0,62	8,3	204
К _{ок-2}	0,03	4,72	28,2	—	—	—	325

* Различные кислородные группы, содержащиеся на поверхности графитовых тел (углей, саж), могут рассматриваться как замороженные промежуточные продукты хемосорбции кислорода в процессе образования этих тел ⁽¹⁰⁾.

параметры. В опытах использовались как технические, так и очищенные (отмытые бензолом, ацетоном и высушенные в вакууме) сажи. Характеристика их приведена в табл. 1*. Процент влажности определялся для воздушно-сухих саж (элементарный состав рассчитан на абсолютно сухие сажи).

Так как относительная влажность воздуха была равна 70—75%, что ориентировочно соответствует условию образования плотного мономолекулярного слоя воды на полярных участках поверхности сажи (²), то можно приблизительно считать, что доля окисленной поверхности составляет у сажи К около 90%, у П—15—20% и у К_{ок-1} и К_{ок-2}—100% общей поверхности; сажи Т и Т_в практически не содержат хемисорбированного кислорода.

Удельная поверхность *s* определялась по адсорбции паров бензола на сажах, тренированных при 280—300° в вакууме до остаточного давления 10⁻⁵ мм рт. ст.**

Известно, что наиболее неоднородна поверхность окисленных саж, обладающая шероховатостью, вследствие различной скорости окисления кристаллитов, ориентированных к поверхности под различными углами (³). Обломки гексагональных образований, выступающие на поверхность, должны обладать свободными валентностями (⁴); наиболее активные из них насыщаются при образовании сажи кислородом или продуктами окисления, полимеризации и крекинга исходного сырья. Малоактивные свободные радикалы поверхности адсорбируют газы из воздуха и легко регенерируются при вакуумировании канальной сажи***.

Среди поверхностных кислородных групп, присутствие которых на сажах установлено (⁵), нам удалось качественно обнаружить на саже

К группы: —OH , $\text{—}\overset{\text{OH}}{\text{C}}=\text{O}$, >C=O и C—O—O—H . Исследуемые сажи вводились в каучук, содержащий антиоксидант фенил-2-нафтиламин (Ф2НА), в различных количествах; на 100 вес. ч. каучука вводилось на вальцах от 7,3 до 100 вес. ч. сажи. Термовулканизаты получались в виде пластин толщиной 0,3 мм путем вулканизации при 220° в прессе в течение 30; 40; 60; 90; 120 и 150 мин. и обозначались по количеству весовых частей саж; ТК-7,3; ТК-20; ТК-100; ТП-20 и т. д.

Эти системы характеризуются величинами объемной доли сажи *V*₂ и внутренней поверхности *S*_в, т. е. поверхности сажи, приходящейся на 1 г каучука. Так например, системы ТК-60, ТП-60, ТТ-60 имеют равные *V*₂ (практически истинный удельный вес всех исследованных нами саж одинаков), а системы ТК-7,3 и ТТ-60 имеют равные *S*_в (6,7 м²/г), так же как системы ТК-24, ТП-60 и ТТв-60 (*S*_в = 18—22 м²/г).

Ранее было показано (⁶), что Ф2НА обратимо адсорбируется сажей К из растворов в бензоле и в каучуке. Нами детально исследован этот процесс и установлено, что Ф2НА химически реагирует с некоторыми из активных групп (обозначим число их *n*^{*}) поверхности окисленных саж. Предполагая, что *n*^{*} групп реагируют бимолекулярно с Ф2НА, дезактивируясь при этом, легко рассчитать, что на 100 Å² поверхности сажи приходится активных центров: в случае сажи К—0,43, П—0,11, Т_в—0,03; К_{ок-1}—2,9. На 100 молекул хемисорбированного кислорода приходится в случае сажи К—5,5, П—2,5, К_{ок-1}—35,8 активных центров. Исследованные кислородсодержащие сажи подвергались действию паров Ф2НА в вакууме до полной дезактивации *n*^{*} центров, после чего вводились в каучук подобно исходным сажам.

На динамометре при скорости 10 мм/мин определялись механические параметры вулканизатов: прочность истинная *P*_о и прочность условная *P*_г;

* Микроэлементарный анализ саж выполнен А. С. Помогайбо.

** В первой серии опытов использованы сажи, характеристики которых даны П. А. Теснером.

*** Это показано на нашем образце канальной сажи методом парамагнитного резонанса в Институте химической физики АН СССР.

относительное удлинение при разрыве L_σ зависимость: удлинение ε — истинное напряжение σ . Рассчитывался модуль при $\varepsilon=300\%$ (E_{300}) как отношение σ/ε . Определялся равновесный модуль E_∞ . Оптимум термовулканизации достигается раньше всего по L , затем по P_σ (P_f) и позже по E_∞ . В оптимуме, E_∞ тем больше, чем сильнее окислена сажа. Это справедливо и для систем с равными V_2 и для систем с равными S_B . Так, E_∞ у ТК-7,3 равен 15,6 кГ/см², а у ТТ-60—9; у ТК-24—18, у ТП—12,7 и у ТТ-60—8 кГ/см². Равновесный модуль ненаполненного вулканизата также равен 8 кГ/см².

Г. М. Бартеневым и Л. А. Вишницкой установлено, что сажа К повышает E_∞ резины (7). Из наших данных следует, что число прочных связей каучук — сажа на единицу поверхности сажи растет со степенью ее окисленности. Неравновесный модуль E_{300} в системах с равными V_2 изменяется в том же порядке, но в системах с равными S_B , E_{300} уменьшается с ростом окисленности сажи. Так, E_{300} у ТК-7,3 равен 46, а у ТТ-60—67 кГ/см², у ТК-24—71, а у ТП-60—117 кГ/см².

Противоположное влияние хемосорбированного кислорода на E_{300} и E_∞ сажевых термовулканизатов легко объяснить различной природой адсорбционных процессов, влияющих на эти параметры. Влияние саж на E_∞ определяется химической адсорбцией каучука некоторыми из активных

Таблица 2

Вулканизат	E , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$K_0 \cdot 10^{-12}$ $\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{сек}}$
Без сажи	22,4	182
ТТ-60	24,2	16
ТТ-60	23,0	0,4
ТП-60	17,0	0,03
ТК-60	11,6	0,0001
ТК(обработ.)60	12,5	0,0001

центров окисленной части поверхности, тогда как E_{300} в основном определяется вандерваальсовой адсорбцией каучука, которая должна быть сильнее на углеродной части поверхности (полярные участки плохо смачиваются углеводородом).

Прочностные свойства термовулканизатов с равными S_B следующим образом зависят от окисленности саж: P_σ больше у систем с бескислородными сажами, а P_f мало зависит от окисленности сажи.

Это различие, конечно, связано с большей эластичностью (большим удлинением L) вулканизатов с бескислородными сажами, что также определяется характером адсорбции каучука на углеродных и полярных участках поверхности. Деактивация канальных саж посредством Ф2НА приводит к заметному снижению E_∞ (на 21—30%). Однако E_{300} и P_f при этом возрастают, что объясняется лучшим распределением сажи в каучуке. Действительно, газопроницаемость (по водороду) снижается на 46%.

Отметим, что химическая адсорбция на сажах Ф2НА, растворенного в каучуке, протекает очень медленно, даже при температурах вулканизации, вследствие значительных затруднений его диффузии в полимере. Поэтому можно предположить, что при использовании исходных саж значительная доля активных центров n^* успевает реагировать с каучуком до взаимодействия с антиоксидантом. Можно также заключить, что каучук и Ф2НА реагируют с активными центрами одной природы (возможно, что n^* — это хинонные или перекисные группы на поверхности сажи).

Окисление различных термовулканизатов СКС-30А исследовалось при температуре от 50 до 120° как по расходу Ф2НА, так и по поглощению кислорода. Скорость окисления снижается всеми сажами, когда наполнение выше 60 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука. При малых наполнениях сажа К ускоряет окисление (ТК-7,3). Каталитическое действие сажи этого типа описано в литературе (8). В системах с бескислородными сажами катализа не наблюдается (табл. 2). Энергия активации процесса расхода Ф2НА в системах с равными V_2 (E) и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса (K_0) уменьшаются со степенью окисленности саж (табл. 2).

Так как деактивация при помощи Ф2НА сажи К не сказывается сильно на E , то следует считать, что катализ происходит не за счет активных

центров n^* . Отметим, что между E и $\lg K_0$ наблюдается линейная зависимость, что характерно для каталитических процессов. Однако в нашем случае есть специфическая причина уменьшения K_0 . У перечисленных в табл. 2 систем S_B растет сверху вниз, соответственно увеличиваются пространственные затруднения реакции, так как растет число адсорбционных центров — акцепторов радикалов. Радикалы гибнут, либо взаимодействуя с поверхностью сажи, либо рекомбинируя в адсорбционном слое.

Изменение E_∞ в процессе окисления таких вулканизатов подчиняется ранее установленной нами закономерности (⁹), графически выражающейся U-образной кривой, указывающей, что в начале процесса преобладает деструкция, в конце — структурирование. Сажа K замедляет процесс, уменьшает степень падения модуля и приводит затем к значительному структурированию. Сильно окисленные сажи ($K_{ок-1}$ и $K_{ок-2}$) совершенно подавляют деструкцию, тогда как бескислородные сажи подавляют структурирование. Таким образом, данные по кинетике окисления термовулканизатов с разными сажами и данные по изменению механического параметра этих вулканизатов при старении приводят к следующему согласованному выводу. Активные кислородные группы поверхности саж катализируют окисление (снижают E_a) и ускоряют структурирование. Остальная часть поверхности сажи создает стерические препятствия протеканию цепной реакции (вторичных цепей). Это сказывается как в уменьшении значения K_0 , так и в подавлении структурирования.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступило
16 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер, В. А. Маргаритов, Журн. резин. пром., II (1935).
- ² Н. А. Авгуль, О. М. Джигитидзе, ДАН, 92, № 1, 105 (1953). ³ E. M. Dannenberg, BBST Boonstra, Ind. and Eng. Chem., 47, № 2, 339 (1955). ⁴ V. A. Garten, Nature, 173, No. 4412, 997 (1954). ⁵ M. L. Studebecker, Rubber Age, 77, No. 1, 69 (1955). ⁶ А. С. Кузьминский, Н. Г. Хитрова и др., ДАН, 82, № 1, 131 (1952). ⁷ Г. М. Бартенев, Л. А. Вишницкая, Колл. журн., № 2 (1956). ⁸ H. Winn, J. R. Shelton, D. Turnbull, Ind. and Eng. Chem., 38, 1952 (1946). ⁹ Н. Н. Дежнев, А. С. Кузьминский, ДАН, 86, № 6, 1052, (1952). ¹⁰ М. М. Дубинин, Усп. хим., 24, в. 5, 513 (1955).

Г. Д. ЛЮБАРСКИЙ

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПЛЕНОК СЕРЕБРА

(Представлено академиком В. А. Каргиным 21 III 1956)

Серебро в качестве катализатора приобрело большое значение в реакциях окисления, особенно при процессе получения окиси этилена, в котором серебро является наиболее селективным катализатором. Поэтому естественен интерес, проявляемый к выяснению механизма каталитического действия серебра в этом процессе.

Известно, что серебро адсорбирует кислород при повышенных температурах, при этом количество кислорода соответствует нескольким монослоям⁽¹⁾; первый монослой адсорбируется очень быстро, а последующие более медленно⁽²⁾. При адсорбции кислорода серебряные пленки на стеклянной вате заметно понижают свою электропроводность⁽³⁾, при обработке же этиленом проводимость снова повышается. Аналогичные наблюдения сделаны на пленках никеля и других металлов⁽⁴⁾.

Исследованию кинетики и механизма процесса окисления этилена на серебре посвящен ряд работ как в СССР, так и за рубежом⁽⁵⁾. Однако все еще нет ясности в вопросе о механизме каталитического действия серебра. В связи с возможным электронным характером каталитического действия металлов и полупроводников⁽⁶⁾ казалось целесообразными использование метода исследования проводимости для решения указанных вопросов

Экспериментальная часть

Серебро отлагалось на стеклянные нити диаметром 5—7 μ в количестве 9 вес. %. Поверхность, измеренная методом ВЕТ, составляла 1 м²/г катализатора (поверхность нитей 0,4 м²/г). Рассчитанная толщина пленки была порядка 10⁻⁵ мм. Тампон из таких нитей зажимался в трубке между двумя серебряными электродами с выводными молибденовыми контактами. Реактор нагревался в парах различных жидкостей с т. кип. от 78 до 253°. Проводимость тампона катализатора измерялась компенсационным методом с зеркальным гальванометром и низкоомным потенциометром, при постоянном токе в 6 ма, с точностью 0,001 ома. Предварительно была проверена выполняемость закона Ома. Реакция окисления этилена изучалась в проточной системе, при использовании обычной методики.

Результаты измерений

В атмосфере воздуха электрическая проводимость катализатора понижена; при прибавлении к воздуху небольшого количества этилена она резко повышается. При непрерывной работе катализатора в постоянных условиях его каталитическая активность (выражаемая в процентах превращения этилена в окись этилена), так же как селективность и проводимость, сохраняются постоянными (после небольшого периода стабилизации), что показано на рис. 1. При замене этилено-воздушной смеси (1—2% этилена) воздухом

проводимость слоя резко падает, при замене чистым этиленом — несколько повышается. Характерно, что полученный таким образом катализатор обес- печивал в этих условиях сравнительно высокую глубину превращения эти- лена (около 40—50%) и высокую постоянную селективность (около 65%); такой показатель селективности сохранялся в дальнейшем при значитель- ных колебаниях активности. Эти изменения активности происходили при перерывах в работе ката- лизатора. Как видно из рис. 2, всегда наблюдается полная симбатность изме- нений проводимости и ката- литической активности при постоянстве селектив- ности.

При изменении темпе- ратуры проводимость ката- лизатора в атмосфере «стандартной» смеси изме- няется по прямой (см. рис. 3). Ниже 100—110° изменения проводимости в зависимости от состава газа почти не происходит, так же как не происходит и сама реакция окисления этилена; выше же этой температуры проводимость в воздухе постепенно пада- ет, а в этилене несколько растет. Отсутствие реакции окисления этилена и из- менений проводимости в зависимости от состава газа при температуре ниже 100°, а также непосредственные измерения адсорбции кислорода указывают

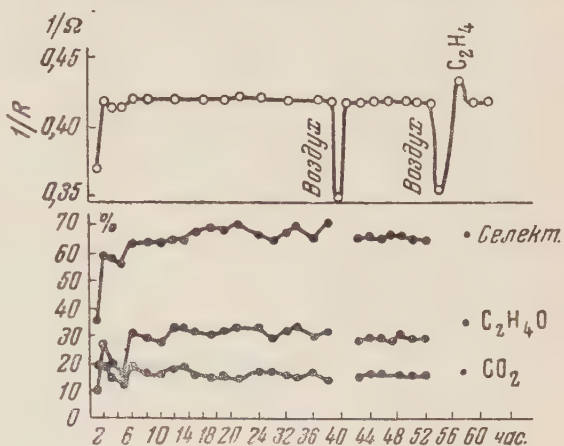


Рис. 1

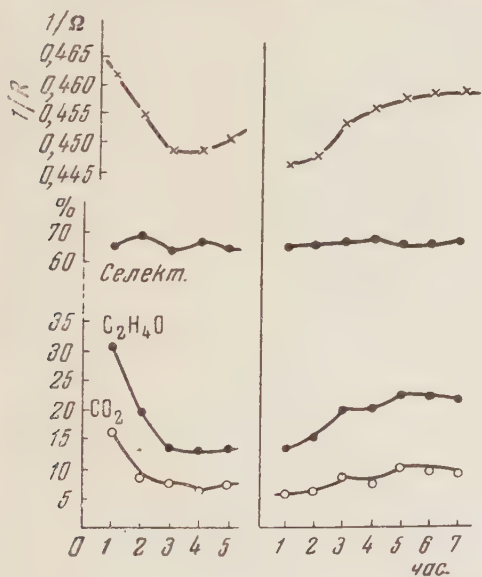


Рис. 2

на тесную связь этих явлений с активированной адсорбцией кисло- рода на серебре: при 100° за 5 час. адсорбировалось только 0,13 мо- нослоя кислорода, в то время как при 220° монослой кислорода ад- сорбировался на несколько минут, при давлении 0,15 мм рт. ст.*

Кривые скорости изменения со- противления слоя катализатора в атмосфере воздуха при разных тем- пературах аналогичны кривым ско- рости адсорбции. Из соотношения времени, потребного для одинако- вого относительного изменения со- противления (см. рис. 4) при тем- пературах 132, 153 и 218°, вычис- лена энергия активации, равная около 13000 кал, что соответству- ет величине энергии активации активированной адсорбции кисло- рода на серебре, определенной ря- дом автором (1,7).

Из данных проводимости следует, что средняя активность катализатора в реакции окисления этилена соответствует адсорбции приблизительно 10— 20% адсорбированного за несколько, часов кислорода; при повышении

* Измерения проведены Н. В. Кульковой.]

количества адсорбированного кислорода активность и проводимость снижаются.

М. И. Темкин и Н. Б. Кулькова предполагают ⁽²⁾, что при адсорбции кислорода на серебре (а также при реакции окисления), кроме образования поверхностного монослоя, происходит дополнительное, более медленное поглощение кислорода слоем металла, непосредственно прилегающим к поверхности.

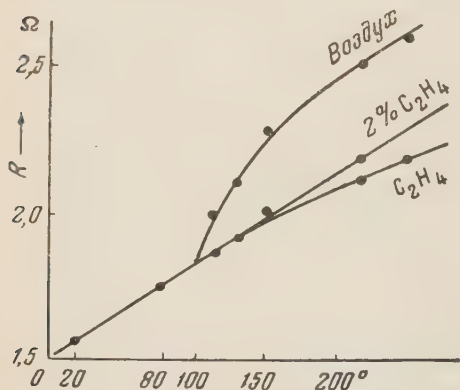
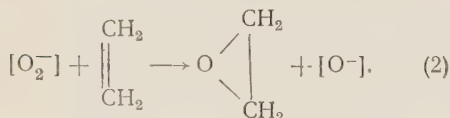
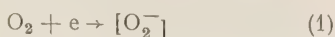


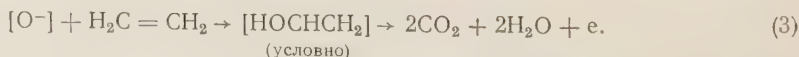
Рис. 3

Напрашивается предположение, что специфичность серебра обуславливается особым состоянием кислорода на серебре. В то время, как на других металлах при активированной адсорбции кислорода образуются атомные ионы, вызывающие сгораниеолефинов до CO₂, на серебре можно предположить образование поверхностных молярных ионов типа O₂⁻ (или O₂²⁻), которое аналогично образованию, например, вполне устойчивых объемных соединений KO₂ (или K₂O₂), изученных И. А. Казарновским и др. ⁽⁸⁾. Энергия связи атомов кислорода в таком ионе составляет около 86 кал, т. е. ³/₄ энергии связи в молекуле.

При активированной адсорбции кислорода такого типа возможна далее реакция по примерной схеме*:



Поверхностный ион [O⁻] или [O²⁻] входит, вероятно, в состав поверхностного оксида Ag⁺⁺ O⁻, существование и строение которого недавно окончательно доказано ⁽⁹⁾. Последний ион кислорода неспецифичен и вызывает окисление этилена до CO₂ через первичные промежуточные образования:



Для дальнейшего окисления промежуточного образования требуется еще 2,5 молекулы кислорода, поэтому общая скорость такого процесса дол-

сти. Наши данные по периодическому колебанию активности и проводимости, а также наблюдаемая неустойчивость в начальный период работы катализатора (см. рис. 1 и 2) также, вероятно, связаны с колебаниями концентрации кислорода в поверхностном слое.

Известно, что наряду с окисью этилена на серебре всегда образуется углекислота и вода, причем селективность процесса по окиси этилена обычно колеблется около 60—65%. Серебро является единственным катализатором, на котором образуется окись этилена, другие же металлы ведут главным образом к получению углекислоты.

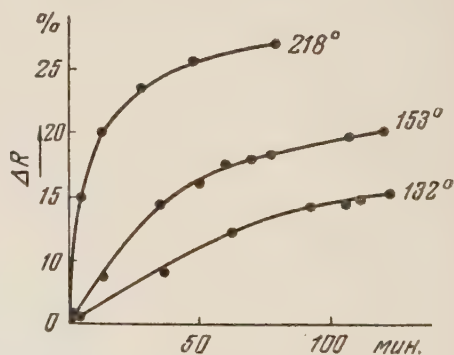


Рис. 4. Скорость изменения сопротивления при обработке воздухом

* Скобки обозначают адсорбированное состояние.

жна быть ниже первого, что и наблюдается при температурах около 250°; при более высоких температурах, естественно, из молярных ионов преимущественно образуются адсорбированные ионы $[O^{--}]$; при этом селективность процесса падает. Разница в проводимости серебра в этилене и в воздухе все более увеличивается*.

Предложенной схемой легко объясняется обычное постоянство селективности процесса при 200—250°, несмотря на колебания общей активности, так как обе реакции (2) и (3) связаны с одним источником кислорода $[O_2]$. Эта схема соответствует и наблюдавшемуся изменению проводимости серебра: при адсорбции кислорода происходит переход электронов в O_2^- (или O_2^{--}), что и вызывает частичное снижение проводимости таких пленок серебра; при реакции же, когда переходящие на молекулы O_2 электроны тут же возвращаются обратно, проводимость постоянна (при постоянной активности) и имеет сравнительно высокое значение, близкое к значению проводимости пленок серебра в восстановительной атмосфере. Следует при этом учитывать наличие контактного сопротивления между нитями катализатора и его изменение при адсорбции. Выявление этих закономерностей является задачей дальнейшего исследования.

В экспериментальной части работы принимали участие: на ранней стадии С. К. Ермакова, в дальнейшем А. И. Томилова.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
20 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. F. Benton, L. C. Drake, J. Am. Chem. Soc., **56**, 255 (1934); С. М. Файнштейн, ЖФХ, **21**, 37 (1947). ² М. И. Темкин, Н. В. Кулькова, ДАН, **105**, 1021 (1955). ³ G. K. Twigg, Trans. Farad. Soc., **42**, 657 (1946). ⁴ R. Suhman, Zs. Electrochem., **56**, 356 (1952). ⁵ G. K. Twigg, Proc. Roy. Soc., **182**, 92, 123 (1946); J. Phys. Chem., **48**, 29 (1944); A. Orzechowsky, K. E. MacCormack, Canad. J. Chem., **32**, 388 (1954); М. Я. Рубаник и др., Докл. УССР, **2** (1949); С. З. Рогинский, Л. Марголис, ДАН, **89**, 515 (1953). ⁶ Ф. Ф. Волькенштейн, Сборн. Гетерогенный катализ в химической промышленности, 1955, стр. 213; D. A. Dowden, J. Chem. Soc., **1950**, 242. ⁷ С. Я. Пшежецкий, С. А. Каменецкая, ЖФХ, **23**, 136 (1949); И. Н. Володавец, С. Я. Пшежецкий, ЖФХ, **25**, 613 (1951); **24**, 354 (1950); A. F. Benton, R. T. Bell, J. Am. Chem. Soc., **56**, 501 (1934). ⁸ И. А. Казарновский, С. И. Райхштейн, ЖФХ, **21**, 245 (1947). ⁹ G. M. Schwab, G. Hartmann, Zs. anorg. Chem., **281**, 183 (1955).

* Образование на серебре молярных ионов O_2^- предположено также С. З. Рогинским (частное сообщение).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Г. МИХАЙЛОВ и В. А. ШУТИЛОВ

**СКОРОСТЬ ЗВУКА И СЖИМАЕМОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ**

(Представлено академиком И. И. Черняевым 2 IV 1956)

В предыдущей работе ⁽¹⁾ сообщалось о результатах измерения скорости ультразвуковых волн в водных растворах солей в широких пределах концентраций и температур. В этой работе было показано, что, используя данные по измерению скорости звука в растворах, можно судить о качественном влиянии на структуру воды различных катионов и анионов.

В свете этих исследований представляет интерес изучение влияния на структуру раствора протона — частицы, имеющей наименьший радиус и наиболее сильное электростатическое поле. С этой целью нами была измерена скорость звука в растворах неорганических кислот: HCl в пределах концентрации от 4,9 до 27,0%, HNO₃ в пределах от 14,5 до 61,0%; H₂SO₄ в пределах от 4,2 до 91,3% и в диапазоне температур от 15 до 95°.

Измерение скорости звука производилось оптическим методом, основанным на использовании явления дифракции света на ультразвуковых волнах. Исследуемые растворы помещались в кварцевую герметически закрытую кювету, имеющую два плоско-параллельных окошка для пропускания света и впаянный кварцевый стержень, по которому вводились внутрь кюветы ультразвуковые колебания. Измерения скорости звука производились на частоте 6 Мгц. Точность измерений 0,05—0,08%.

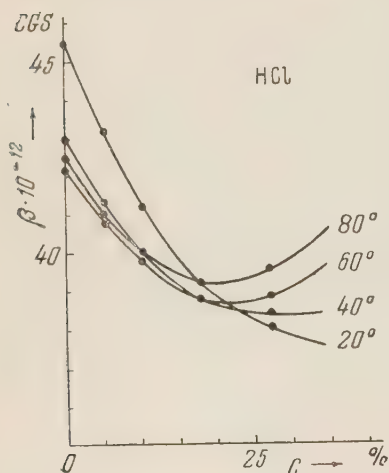


Рис. 1

Исследованные кислоты марки хч дополнительной очистке не подвергались. Чистота кислот подтверждалась хорошим совпадением измеренных нами значений плотности с табличными данными. Плотность измерялась пикнометром с точностью до 0,0001 г/см³.

Было найдено, что скорость звука в водных растворах исследованных кислот имеет и температурный и концентрационный максимумы. Первый сглаживается при увеличении концентрации и исчезает при концентрациях 25—30%, выше которых температурная зависимость у всех кислот постепенно переходит в линейную.

Концентрационный максимум тем отчетливее, чем ниже температура. С повышением температуры максимум сглаживается и смещается в сторону меньших концентраций. Таким образом, растворы сильных кислот ведут себя подобно водным растворам органических кислот и спиртов. Однако, в отличие от этих растворов, у которых концентрационный максимум скорости звука наблюдается примерно при одной и той же концентрации

20—30%, в растворах неорганических кислот максимум наблюдается при разных концентрациях (в растворах HCl при 15%, в растворах HNO₃ и H₂SO₄ при 50%*). Это отличие связано с тем, что в растворах молекулы неорганических кислот в значительной мере диссоциированы, и ионы оказывают иное влияние на структуру воды, чем гидроксильные группы молекул спиртов и органических кислот.

На рис. 1, 2 и 3 показана сжимаемость растворов кислот в зависимости от концентрации при различных температурах. Из этих рисунков видно, что концентрационные зависимости сжимаемости имеют минимумы для всех кислот. Эти минимумы, тем глубже, чем ниже температура. Температурные зависимости сжимаемости растворов небольших концентраций также имеют минимум.

Известно, что для растворов солей концентрационная зависимость сжимаемости хорошо описывается формулой

$$\beta = \beta_0 - Ac - Bc^{3/2}, \quad (1)$$

где β_0 — сжимаемость чистого растворителя, c — молярная концентрация, A и B — числовые коэффициенты. В этой формуле учтено взаимодействие ионов с молекулами растворителя, вытекающее из теории Дебая⁽²⁾ (член Ac), и взаимодействие ионов между собой, дающее член $Bc^{3/2}$, характерный для модели теории Дебая — Гюккеля^[3].

Из наших экспериментальных данных следует, что, вопреки утверждениям П. Прозорова⁽⁴⁾, растворы кислот не удовлетворяют формуле (1). Этого, конечно, и следовало ожидать, так как формула (1) не учитывает сжимаемости самих кислот, пренебрегать которой по сравнению со сжимаемостью растворителя нельзя. В случае растворов кислот формулой (1) можно пользоваться только при малых концентрациях. При некоторой достаточно большой концентрации раствор образует комплекс, имеющий минимальную сжимаемость, возможно, напоминающий собой кристаллогидрат. Разбавление такого комплекса приводит к избытку в растворе «рыхлой воды», и сжимаемость его увеличивается.

С другой стороны, добавление кислоты также увеличивает сжимаемость раствора, так как сжимаемость кислоты больше сжимаемости этого комплекса.

Изучая концентрационные и температурные зависимости сжимаемости растворов кислот, можно судить о качественном влиянии того или иного иона на структуру воды. Есть все основания предполагать, что, например, анион NO₃⁻ мало влияет на структуру воды, так как тип связи этого аниона с молекулой воды существенно не отличается от типа связи между двумя

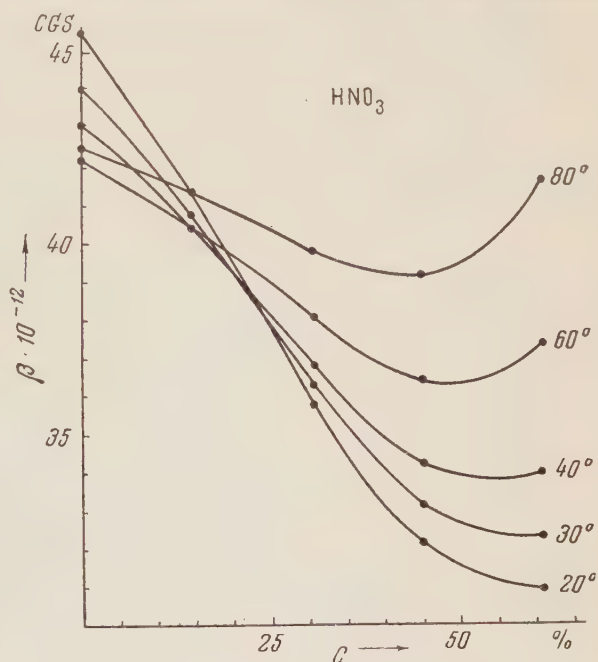


Рис. 2

* При температуре 20°.

молекулами воды. Таким образом, в растворах HNO_3 главное влияние на сжимаемость имеет протон.

Из наших экспериментальных данных следует, что растворы HCl имеют сжимаемость большую, чем растворы HNO_3 при тех же молярных концентрациях. Отсюда следует, что анион Cl^- оказывает заметное разрыхляющее действие на воду. Этот вывод находится в хорошем согласии с полученным нами ранее выводом, который следует из изучения растворов солей ⁽⁴⁾, а также с рентгеновскими данными ⁽⁵⁾. Этот факт усиливается еще вследствие того, что степень диссоциации HCl больше, чем HNO_3 .

Кроме указанных явлений, на величину сжимаемости растворов должна, конечно, оказывать влияние и гидратация групп OH недиссоциированных молекул HNO_3 и H_2SO_4 . Это явление должно быть особенно заметно в растворах серной кислоты, так как степень диссоциации этой кислоты значительно меньше, чем HNO_3 . Действительно, концентрационная зависимость скорости звука в растворах H_2SO_4 имеет одну особенность, которая полностью отсутствует в растворах HCl . В растворах H_2SO_4 , помимо широкого максимума скорости звука при

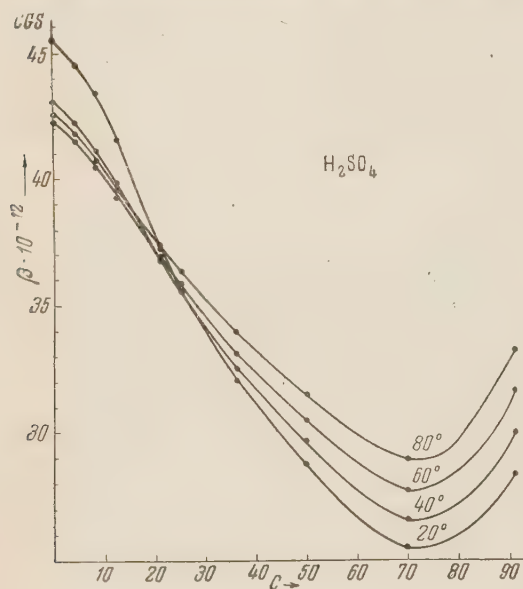


Рис. 3

концентрации $\sim 50\%$, наблюдается еще отчетливый минимум при концентрации $\sim 5\%$. Этот минимум тем отчетливый, чем ниже температура. В растворах HNO_3 этот минимум только намечается.

Для объяснения этого явления приходится допустить, что при небольших концентрациях, когда большинство молекул H_2SO_4 диссоциировано, анион SO_4^{2-} будет все же в некоторой степени компенсировать уплотняющее действие протона. При дальнейшем увеличении концентрации в растворе будет появляться все большее число недиссоциированных молекул, гидратация которых поведет к уменьшению сжимаемости, а электрически нейтрализованная группа SO_4 разрыхляющего действия оказывать не будет.

Это явление искажает концентрационную зависимость сжимаемости растворов H_2SO_4 , вследствие чего формула (1) в данном случае не оправдывается и при малых концентрациях.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
29 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Г. Михайлов, ЖФХ, 30, № 2 (1956). ² P. Debye, Festschrift H. Zangger, 2, 877 (1935). ³ P. Debye, E. Hückel, Phys. Zs., 24, 185, 305 (1923). ⁴ П. Прозоров, ЖФХ, 14, 384 (1940); 14, 391 (1940). ⁵ А. Ф. Скрышевский, Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии, Матер. совещ., Киев, 1954, стр. 27.

О. Е. ВЯЗОВ и П. И. ЦЕЙТЛИН

К ВОПРОСУ О СТРУКТУРНЫХ ВЗАИМООТНОШЕНИЯХ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ АНТИГЕНА И АНТИТЕЛА

(Представлено академиком А. Д. Сперанским 12 III 1956)

Вопрос о механизмах выработки специфических антител и причинах специфического соединения антигенов со специфическими антителами является одним из центральных вопросов современной теоретической иммунологии.

Господствующее положение в настоящее время занимает теория, выдвинутая в 1928 г. Н. Ф. Гамалея, а затем развитая рядом исследователей (1-5). Согласно этой теории, молекулы антител образуются в клетках ретикуло-эндотелия под влиянием присутствия в них белковой молекулы антигена, служащей, образно говоря, шаблоном, на котором как бы отпечатываются вновь образующиеся молекулы γ -глобулина. Соединение образовавшихся таким образом антител с гомологичным антигеном происходит под действием неспецифических по своей природе сил притяжения между молекулами (типа сил ван-дер-Ваальса). Специфичность же этого соединения обусловлена с п е ц и ф и ч е с к и м р а с п р е д е л е н и е м на поверхности белковой молекулы активных группировок, расположенных таким образом, что молекулы гомологичных антигенов, с одной стороны, и антител, с другой, являются как бы зеркальным отражением друг друга.

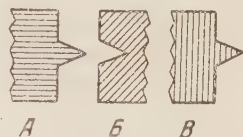


Рис. 1. Предполагаемая схема образования анти-антител. А — альбумин человека, Б — антитело антиальбуминовой сыворотки, В — антитело сыноворотки против антиальбуминовой сыворотки

Благодаря своей стройности и логичности эта теория получила сейчас почти полное признание. Однако ряд попыток дать прямое экспериментальное ее доказательство оканчивался до сих пор неудачами, и эта теория по сию пору носит в значительной мере гипотетичный характер.

В своей работе мы решили попытаться найти подходы к экспериментальному разрешению этого вопроса. Прежде всего нам казалось важным установить, обладают ли гомологичные антигены и антитело «зеркальными» по отношению друг к другу свойствами.

Если предположение о структурной «дополнительности» антигенов и соответствующих антител правильно, то следует ожидать, что при иммунизации кролика образовавшиеся антитела Б (см. рис. 1) будут в структурном отношении являться в какой-то мере зеркальным отражением антитела А; при использовании для иммунизации данной антисыворотки вновь образовавшиеся антитела В будут, зеркально отражая свой антиген, структурно уподобляться первично взятому антигену А.

Наш опыт проводился по схеме, представленной на рис. 2. Как показано на этой схеме, 2% раствор электрофоретически гомогенного сывороточного альбумина человека, имеющего подвижность около $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{сек}^{-1} \text{ в}^{-1}$ (вероналовый буфер, рН 8,6, ионная сила 0,1), использовался в качестве антигена для иммунизации двух кроликов. Иммунизацию проводили по следующей схеме: 4 раза в неделю внутривенно вводили по 1 мл антигена, всего

проведено 3 таких еженедельных цикла*. На 10-й день у кроликов из ушной вены была взята кровь, из которой приготовлена сыворотка. Однако титрование этих сывороток при помощи реакции связывания комплемента выявило недостаточно высокий титр антител (1 : 320). В связи с этим через 13 дней после кровопускания кроликам было сделано еще по 3 инъекции через день по 0,5 мл. Титрование полученных затем сывороток показало,

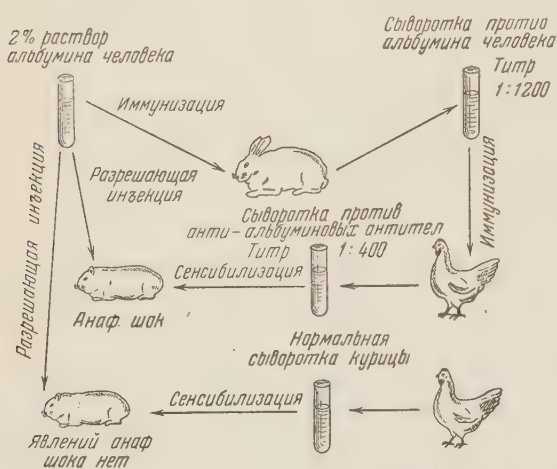


Рис. 2. Схема постановки опыта по изучению структурных взаимоотношений между молекулами антигена и антитела

4 морских свинок (по 0,1 мл подкожно). В качестве контроля 4 морские свинки были сенсибилизированы таким же образом сывороткой нормальных, неиммунизированных кур. На 31 день после сенсибилизации всем сенсибилизированным морским свинкам внутривенно было инъецировано по 0,8 мл 2% раствора сывороточного альбумина человека. Результаты этого опыта представлены в табл. 1.

Таблица 1

№№ животных	Сенсибилизация			Разрешающаяся инъекция		
	антиген и дата инъекции	доза, мл	реакция	антиген и дата инъекции	доза, мл	реакция
1	Иммунная сыворотка курицы, 30 VII	0,1	—	2%-й раствор альбуми- на человека, 31 VIII	0,8	++
2		0,1	—		0,8	++
3		0,1	—		0,8*	+
4		0,1	—		0,8	+
5	Нормальная сыворотка курицы, 30 VII	0,1	—	2%-й раствор альбуми- на человека, 31 VIII	0,8	—
6		0,1	—		0,8	—
7		0,1	—		0,8	—

Как видно из результатов опыта, представленных в табл. 1, морские свинки, которые были сенсибилизированы сывороткой кур, иммунизированных «противоальбуминовой» кроличьей сывороткой, в ответ на внутривенное введение альбумина человека дали ясную картину анафилактическо-

го шока (одышка, чихание, выделение мочи и кала, усиленное потирание лапками носа). В то же время ни одна из свинок, сенсibilизированных нормальной сывороткой кур, явлений анафилактического шока в ответ на внутривенное введение 2% раствора альбумина человека не обнаружила.

Эти данные, как нам кажется, можно объяснить только тем, что образовавшиеся у иммунного кролика антитела против альбумина человека обладали «зеркальной» по отношению к этому антигену стереохимической конфигурацией. Иммунизация этими антителами кур привела у последних к появлению антител, также обладавших к антителам кроличьей сыворотки «зеркальной» стереохимической конфигурацией. В результате антитела, полученные у кур, обладали стереохимической конфигурацией, аналогичной конфигурации альбумина человека, что и было выявлено при помощи реакции анафилексин.

Однако можно было предположить, что сенсibilизация свинок произошла за счет «проползания» первичного антигена, который как бы пассивировался через кролика и курицу. Для снятия этого возражения был поставлен соответствующий контроль.

Известно, что введенный животному чужеродный белок очень быстро распределяется по гуморальному руслу, а затем постепенно выводится из организма.

По данным К. И. Коткова и Т. В. Саенко⁽⁶⁾ при парэнтеральном введении кролику чужеродной сыворотки, меченой J^{131} , через 1 час после введения число импульсов в 1 мл кроличьей сыворотки в 200—400 раз меньше, чем в исходной чужеродной сыворотке. Это, повидимому, связано с обычным физическим разбавлением. Хотя перенос сывороток от кролика курице и от курицы свинке проводился через 7—10 дней после последней инъекции, мы пренебрегли тем, что в течение этого времени значительная часть чужеродного белка (до 90—99%) будет выведена из организма, и учитывали только фактическое разбавление антигена у кролика в 200 раз и у курицы, принимая во внимание ее меньший вес, в 100 раз. Простые подсчеты показывают, что при этом в 0,1 мл сыворотки курицы может содержаться около 0,025 исходного антигена.

На самом деле количество антигена будет во много раз меньше, так как значительная часть его расщепляется во время пребывания в организме.

Исходя из сказанного выше, мы провели контрольную сенсibilизацию 2 свинок человеческим альбумином в количестве 0,1 г (что в 4 раза превышает теоретически полученную цифру). Разрешающая инъекция этим свинкам 2% раствора альбумина человека дала отчетливо отрицательные результаты.

Эти данные ни в коей мере еще не решают всего сложнейшего комплекса вопросов, связанных со структуральными взаимоотношениями антигена и специфического антитела. Однако, как нам кажется, они могут показать пути экспериментальных подходов к разрешению этой проблемы.

Институт экспериментальной биологии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
10 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Breinl, E. Haugowitz, Zs. physiol. Chem., **192**, 45 (1930). ² S. Mudd, Immunol., **23**, 423 (1932). ³ J. R. Marrack, The Chemistry of Antigens and Antibodies, London, 1938. ⁴ L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., **62**, 2643 (1940). ⁵ L. Pauling, D. H. Campbell, D. Pressman, Proc. Nat. Acad. Sci., **27**, 125 (1941). ⁶ К. И. Котков, Т. В. Саенко, Укр. биохим. журн., **27**, 341 (1955).

В. И. РОЗЕНГАРТ, М. Н. МАСЛОВА и А. Н. ПАНЮКОВ

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ И СОДЕРЖАНИЕ
АММИАКА В МОЗГУ КРОЛИКОВ ПРИ СУДОРОЖНЫХ
ВОЗДЕЙСТВИЯХ**

(Представлено академиком В. А. Энгельгардтом 26 III 1956)

Обширные исследования об изменениях содержания аммиака в мозгу при различных функциональных состояниях проведены Г. Е. Владимировым и Е. А. Владимировой (¹⁻³). Они показали, что при всяком разлитом возбуждении центральной нервной системы содержание аммиака в ткани мозга всегда повышается. Напротив, торможение сопровождается снижением уровня аммиака в мозгу. Торда (⁴) отмечала повышение содержания аммиака в мозгу при судорогах, вызванных коразолом, но не физостигмином. Попытка Торды сопоставить найденные биохимические изменения с записью биоэлектрической активности коры головного мозга оказалась несостоятельной, так как электроэнцефалограмма снималась ею у одних животных, а для определения содержания аммиака в параллельном опыте брались другие животные. При этом биоэлектрическая активность коры записывалась у взрослых крыс (весом в 200—300 г), а аммиак мозга определялся у молодых животных (35—45 г).

По данным Рихтера и Даусона (⁵), содержание аммиака в мозгу крыс возрастает при внутрибрюшинной инъекции пикротоксина и при электрошоке. Бенитец, Пшейдт и Стон (⁶) наблюдали резкое повышение содержания аммиака в мозгу при отравлении фторацетатом и менее выраженное при воздействии коразолом.

Задача наших исследований состояла в строгом сопоставлении наблюдаемых биохимических изменений с объективно регистрируемым функциональным состоянием организма. Данная работа является продолжением прошлых исследований (⁷), в которых аналогичным образом изучалось влияние судорожных воздействий на содержание лабильных фосфорных соединений в мозгу.

Работа проведена на кроликах. В опыт брали серых кроликов весом 2—2,5 кг. Функциональное состояние животных оценивали методом электроэнцефалографии, записи кровяного давления и дыхания. Часть опытов была поставлена на интактных кроликах, часть — на животных, обездвиженных диплацином и переведенных на искусственное дыхание для того, чтобы исключить влияние мышечных судорог. В качестве судорожных агентов были использованы пикротоксин и коразол.

В нужный момент опыта голову кролика осторожно погружали затылком в жидкий воздух. Замороженные полушария головного мозга извлекали, белки осаждали трихлоруксусной кислотой и в безбелковом фильтре производили определение содержания азота аммиака и азота глутамина методом вакуумной дистилляции с последующим фотометрированием с реактивом Несслера. Азот глутамина определяли после гидролиза в 1 н H_2SO_4 при 100° в течение 10 мин. Содержание азота аммиака в мозгу портовых кроликов в наших опытах составляло $0,0097 \pm 0,003$ мг% (среднее из 8 определений), а содержание азота глутамина $4,1 \pm 0,2$ мг%. Не было отмечено разницы в содержании аммиака или глутамина в мозгу у интактных кроликов и у животных, обездвиженных диплацином и переведенных на искусственное дыхание.

В первой серии опытов кроликам внутривенно вводили 2 мг/кг пикротоксина. Во всех случаях после введения отмечалось незначительное повышение кровяного давления, которое в дальнейшем держалось на повышенном уровне на протяжении всего опыта. Электроэнцефалограмма типичного опыта представлена на рис. 1. Как показывает рисунок, вскоре после введения судорожного агента (у разных животных — от 1 до 5 мин.) удавалось отметить четко выраженную предсудорожную фазу, которая характеризовалась снижением амплитуды и некоторым увеличением частоты биотоков мозга. Это состояние продолжалось очень короткое время и быстро сменялось судорожной фазой с характерными судорожными разрядами. Такая картина держалась в течение всего опыта. Фиксацию мозга мы производили у одних кроликов в предсудорожной фазе, а у других в разные периоды судорог (через 1 мин. и через 10 мин. после начала судорог).

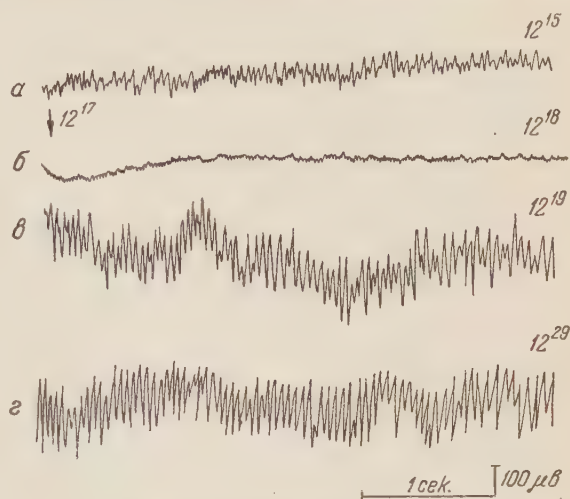


Рис. 1. Электроэнцефалограмма кролика, отравленного пикротоксином: а — исходное состояние, б — предсудорожная фаза, в — судороги 1 мин., г — судороги 10 мин.

Результаты этих опытов представлены на рис. 2, из которого видно, что содержание аммиака в мозгу кроликов, отравленных пикротоксином, изменялось трехфазно. У всех животных, мозг которых был заморожен в предсудорожной фазе, содержание аммиака оказалось сниженным и составляло в среднем 0,06 мг%. Статистическая обработка показала, что эта величина достоверно отличается от нормы ($p < 0,01$). Через 1 мин. после начала судорог уровень аммиака резко возрастал (в среднем 0,26 мг%), а через 10 мин. возвращался к норме (0,10 мг%), несмотря на судороги, продолжавшиеся в течение всего опытного периода. Содержание азота глутамина в этих опытах не изменялось.

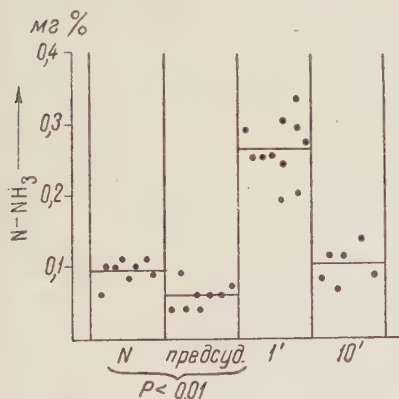


Рис. 2. Влияние пикротоксина (2 мг/кг) на содержание аммиака в мозгу

В следующей серии мы исследовали содержание аммиака в мозгу кроликов при отравлении коразолом. Внутривенное введение 20 мг/кг коразола вызывало кратковременный судорожный приступ с очень коротким латентным периодом. В силу этого зарегистрировать характерную предсудорожную фазу нам не удалось и фиксацию мозга мы производили через 30 и 60 сек. после начала судорог (см. рис. 3). Через 30 сек. уровень аммиака в мозгу резко повышался (0,24 мг%), а через 60 сек. отмечалось отчетливо выраженное снижение, хотя содержание аммиака при этом еще не доходило до нормы (в среднем 0,15 мг%). Статистическая обработка данных показала достоверность всех отмеченных различий.

Попытка определить содержание аммиака в мозгу при коразоловых

судорогах, длившихся 10 мин., не дала четких результатов: уровень аммиака в этих опытах у разных кроликов колебался в очень широких пределах. Это связано, повидимому, с тем, что для получения продолжающихся в течение 10 мин. судорог необходимо было вводить коразол несколько раз (2—4 раза) и в связи с этим замораживание головы кролика производилось в разное время после последней инъекции коразола.

Так же, как в опытах с пикротоксином, судороги, вызванные коразолом, не влияли на содержание азота глутамина в мозгу.

Наиболее интересным результатом наших исследований является установленный нами факт отчетливого снижения содержания аммиака в мозгу в предсудорожной фазе в опытах с пикротоксином. В имеющейся литературе мы не нашли аналогичных данных. Это, повидимому, связано с тем, что в цитированных выше работах опыты ставились без достаточно объективного физиологического контроля и без строгого учета фактора времени. Необходимо подчеркнуть, что это последнее обстоятельство может иметь решающее значение при регистрации предсудорожной фазы, так как время наступления этой фазы колеблется у разных животных в широких пределах в зависимости от исходного функционального состояния организма и других факторов.

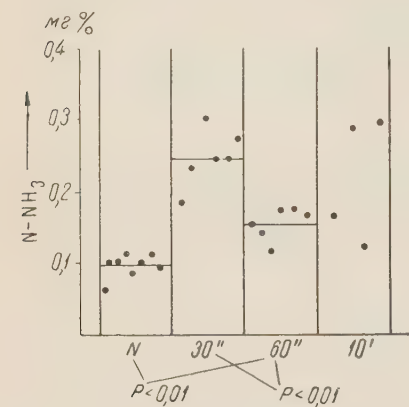


Рис. 3. Влияние коразола (20 мг/кг) на содержание аммиака в мозгу

Наблюдавшееся в наших опытах повышение содержания аммиака при судорогах и последующее возвращение его к норме, несмотря на продолжающиеся судороги, хорошо совпадает с аналогичными данными Владимирова и Владимировой, которые объясняют этот факт тем, что при продолжающемся действии возбуждающих агентов в центральной нервной системе развивается охранительное торможение. Однако в условиях наших опытов говорить о развитии охранительного торможения в коре головного мозга трудно, так как регистрируемая на протяжении всего опытного периода биологическая активность коры показывает однотипные судорожные разряды.

В наших опытах не удалось показать изменений содержания глутамина в мозгу даже в тех случаях, когда уровень аммиака изменялся резко. Из этого еще нельзя делать заключения о том, что процесс синтеза и распада глутамина никак не связан с накоплением и устранением аммиака в мозговой ткани. Необходимо напомнить, что количество азота глутамина в мозговой ткани в 20—40 раз превышает содержание азота аммиака. И поэтому весьма вероятно, что наблюдавшиеся нами изменения содержания аммиака по своим абсолютным величинам настолько незначительны, что в условиях применявшихся аналитических методов могли не сказаться на общем содержании глутамина в мозгу.

Всесоюзный научно-исследовательский
санитарно-химический институт

Поступило
7 II 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Г. Е. Владимиров, Функциональная биохимия мозга, Изд. АН СССР, М., 1954.
- 2 Г. Е. Владимиров, Тез. докл. на 7 Всесоюзном съезде физиологов, биохимиков и фармакологов, Киев, 1955.
- 3 Е. А. Владимирова, Сборн. Биохимия нервной системы, Киев, 1954.
- 4 С. Torda, J. Pharmacol. and Exp. Therap., 107, 197 (1953).
- 5 D. Richter, R. M. C. Dawson, J. Biol. Chem., 176, 1199 (1948).
- 6 D. Benitzer, J. R. Pscheidt, W. E. Stone, Am. J. Physiol., 176, 488 (1954).
- 7 Е. М. Лебедева, М. Н. Маслова, В. И. Розенгарт, ДАН, 102, 563 (1955).

М. А. ХЕНОХ и Е. М. ЛАПИНСКАЯ

ДЕЙСТВИЕ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ РАДИОАКТИВНОГО КОБАЛЬТА (Co^{60}) НА БЕЛКИ И АМИНОКИСЛОТЫ

(Представлено академиком Л. А. Орбели 18 IV 1956)

Выяснение влияния ионизирующей радиации на высокомолекулярные соединения, в частности на белки, важно для биологии и физиологии ⁽¹⁾ и имеет большое научное и практическое значение ⁽²⁻⁴⁾.

В связи с работами по действию радиоактивного излучения ⁽⁵⁾ и ультразвука ⁽⁶⁾ на высокомолекулярные соединения и их мономеры в настоящем сообщении приводится часть результатов, полученных нами начиная с 1952 г., по влиянию γ -лучей на растворы белков и аминокислот.

Действию облучения подвергались 0,5% растворы белков: яичный альбумин (кристаллический препарат) и казеин (по Гаммерстену), приготовленный на 0,1% растворе соды и изожелатина (по Лебу). Для облучения ароматических аминокислот применялись 0,04 М растворы фенилаланина, триптофана и тирозина, растворенного в 1%-й H_2SO_4 . Алифатические аминокислоты облучались в растворах различной концентрации. Источником γ -излучения служил радиоактивный кобальт (Co^{60}) активностью ~ 2 к. Методика облучения была описана ранее ^(5в), отличие состояло только в том, что альбумин и казеин не подвергались тепловой стерилизации. После облучения растворы сразу же исследовались на спектрофотометре СФ-4. Измерение поглощения алифатических аминокислот производилось в кювете с толщиной слоя 10 мм.

Растворы ароматических аминокислот спектрофотометрировались при различных толщинах в разбавлениях, удобных для измерения оптической плотности. При построении кривых поглощения результаты измерений пересчитывались на одинаковую концентрацию и приводились к толщине поглощающего слоя, равного 1 мм. Формальдегид определялся измерением оптической плотности растворов при 520 м μ ⁽⁷⁾, фенолы при 750 м μ ⁽⁸⁾ при помощи реактива на фенол ⁽⁹⁾. Для определения растворимости желатины, денатурированной γ -лучами, кусочки студня высушивались в вакуум-эксихаторе, растирались в ступке и порошок просеивался через сито. Подобной же операции в совершенно идентичных условиях подвергался и студень не облученной желатины. Порошок желатины (~ 50 мг) помещался в колбочку и нагревался с обратным холодильником на кипящей водяной бане. Нерастворимая часть желатины отфильтровывалась и в жидкости (сжиганием по Кьельдалю) определялся процент белка. Набухание определялось весовым способом.

Доза излучения, поглощаемая жидкостью, определялась при помощи химической дозиметрии по окислению $2,02 \cdot 10^{-3}$ М FeSO_4 в растворе 0,8 н H_2SO_4 . Концентрация Fe^{2+} определялась потенциометрическим титрованием 0,01 н раствором KMnO_4 . Выход окисления железа принимался равным 15,5 мол/100 эв ⁽¹⁵⁾.

Действие γ -лучей на растворы альбумина, казеина и желатины. Результаты спектрофотометрирования облученных растворов альбумина и казеина показали, что поглощение белка в об-

ласти 240—300 м μ с увеличением дозы облучения повышается, однако новые максимумы поглощения не появляются. В растворах желатины после облучения также происходило увеличение поглощения ультрафиолетового света. При облучении дозой $\sim 11,5 \cdot 10^{19}$ эв/мл 5% студня желатины последняя переходила в не растворимое в воде состояние при 50—60°. Лишь после длительного термоллиза желатина переходила в раствор.

Изменения в желатине, обусловленные действием γ -лучей, отразились на ее коллоидно-химических свойствах. γ -Излучение вызывает в желатине уменьшение способности к набуханию и переход студня желатины в ограниченно набухающий даже при повышении температуры. Это дает возможность сделать заключение, что в желатине между молекулярными цепями под влиянием γ -излучения образуются мостичные связи, что приводит к «сшиванию» макромолекул, а следовательно, уменьшению величины набухания и переходу желатинового студня в нерастворимое состояние. Полученные данные отражают, повидимому, глубокие химические превращения, происходящие в макромолекулах белков под влиянием γ -лучей.

Действие γ -лучей на растворы аминокислот. Было найдено, что окислительные процессы, происходящие под влиянием излучения Co^{60} , вызывают в углеродных цепях аминокислот разрыв связи C—C с образованием H_2CO .

При облучении 0,1 *н* растворов гликокола, аланина и лейцина дозами $12,5 \cdot 10^{19}$; $10,0 \cdot 10^{19}$ и $11,2 \cdot 10^{19}$ эв/мл, образование формальдегида в 100 мл составляло, соответственно, 0,71; 0,48 и 0,37 мг, или выход 0,11; 0,10 и 0,07 мол/100 эв. Чем меньше углеродная цепь, тем больше образуется формальдегида (так же как и аммиака). Возможное объяснение приведенным фактам было дано ранее (56). Химические превращения, происходящие при облучении, вызывали в NH_2 -кислотах изменение

спектров поглощения. В растворах гликокола (0,5 *М*), аланина (0,25 *М*), валина (0,04 *М*), лейцина (0,08 *М*) и гистидина (0,04 *М*) доза от $0,60 \cdot 10^{19}$ до $10,2 \cdot 10^{19}$ эв/мл вызывала (в области 230—300 м μ) повышение плотности поглощения без образования максимумов. В растворах цистина (0,002 *М*) с увеличением дозы облучения от $9,5 \cdot 10^{19}$ до $21,3 \cdot 10^{19}$ эв/мл (мощность дозы $8 \cdot 10^{13}$ — $11 \cdot 10^{13}$ эв/мл) происходило падение величины поглощения.

Данные спектрального анализа облученных ароматических аминокислот приведены на рис. 1. Кривые показывают, что с повышением дозы облучения поглощение ультрафиолетового света в растворах фенилаланина и тирозина возрастает. Абсорбционные кривые отражают, вероятно, и поглощение веществ, образовавшихся под влиянием γ -излучения. Вследствие этого измеряемая плотность поглощения является суммарной и состоит из поглощения нераспавшихся молекул исходного вещества и абсорбции вновь образовавшихся продуктов. Из кривых рис. 1 видно, что в растворах триптофана, так же как и в растворах фенилаланина и тирозина, действие γ -лучей не вызывает новых максимумов поглощения. В растворах триптофана при увеличении дозы облучения происходит падение поглощения.

Данные спектрального анализа облученных ароматических аминокислот приведены на рис. 1. Кривые показывают, что с повышением дозы облучения поглощение ультрафиолетового света в растворах фенилаланина и тирозина возрастает. Абсорбционные кривые отражают, вероятно, и поглощение веществ, образовавшихся под влиянием γ -излучения. Вследствие этого измеряемая плотность поглощения является суммарной и состоит из поглощения нераспавшихся молекул исходного вещества и абсорбции вновь образовавшихся продуктов. Из кривых рис. 1 видно, что в растворах триптофана, так же как и в растворах фенилаланина и тирозина, действие γ -лучей не вызывает новых максимумов поглощения. В растворах триптофана при увеличении дозы облучения происходит падение поглощения.

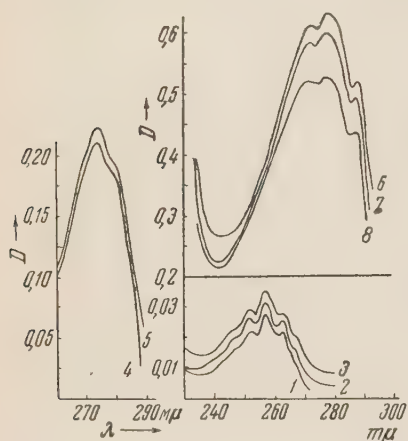


Рис. 1. Кривые поглощения растворов ароматических аминокислот. 1, 2, 3 — фенилаланин: 1 — не облученный; 2 — облученный дозой $1,8 \cdot 10^{19}$ эв/мл; 3 — дозой $3,8 \cdot 10^{19}$ эв/мл; 4, 5 — тирозин: 4 — не облученный; 5 — облученный дозой $4,8 \cdot 10^{19}$ эв/мл; 6, 7, 8 — триптофан: 6 — не облученный; 7 — облученный дозой $2,8 \cdot 10^{19}$ эв/мл; 8 — дозой $8,0 \cdot 10^{19}$ эв/мл. Мощность дозы $6,3 \cdot 10^{13}$ эв/мл·сек для фенилаланина, $9,2 \cdot 10^{13}$ эв/мл·сек для тирозина и триптофана

Очевидно, продукты деструкции триптофана имеют незначительную величину поглощения или вовсе не поглощают в указанной области спектра (230—300 мμ), поэтому поглощение образовавшихся веществ не увеличивает абсорбции растворов аминокислоты. Облучение вызывает в шестичленном кольце фенилаланина в результате происходящих при этом окислительных реакций образование фенольного гидроксила. При облучении дозой $1,8 \cdot 10^{19}$ эв/мл в 100 мл раствора аминокислоты было определено 3,3 мг фенола, а при дозе $5,4 \cdot 10^{19}$ эв/мл найдено 8,6 мг, что соответствует образованию фенольного соединения с выходом 1 мол/100 эв.

Полученные данные позволяют сделать заключение, что изменения, происходящие в ароматических аминокислотах под действием γ-лучей, затрагивают и шестичленное кольцо. В связи с этим изучалось влияние γ-излучения на само бензольное кольцо. Облучению подвергался насыщенный (при 18—20°) водный раствор бензола. Результаты спектрофотометрирования приведены на рис. 2. Из кривых видно, что при облучении в растворах бензола происходит увеличение поглощения. Однако положение максимумов в области 230—260 мμ сохраняется и новых максимумов не появляется. После облучения спектр бензола расширяется в длинноволновую часть и захватывает область до 280 мμ. Спектр поглощения бензола в области 260—280 мμ имеет не сплошной характер, а образует новые резкие полосы поглощения при 269 и 276 мμ, что указывает на образование фенола в облученных растворах бензола⁽¹¹⁾. При облучении дозами $0,55 \cdot 10^{19}$, $0,87 \cdot 10^{19}$ и $1,71 \cdot 10^{19}$ эв/мл (мощность дозы от $2,1 \cdot 10^{13}$ до $5,5 \cdot 10^{13}$ эв/мл·сек) в 100 мл раствора бензола образовалось соответственно, 1,25; 2,55 и 3,80 мг фенола, что дает выход ~1,36 мол/100 эв, совпадающий с литературными данными⁽¹⁰⁾. Из кривых рис. 2 видно также, что действие облучения вызывает в растворах бензола появление новой области поглощения (305—370 мμ) с максимумом при 348 мμ.

В результате действия γ-лучей в бензольном кольце разрывается связь С—С. При этом образуется формальдегид, количество которого растет с увеличением дозы облучения. При дозах $1,47 \cdot 10^{19}$ и $4,98 \cdot 10^{19}$ эв/мл в 100 мл облученного раствора бензола было найдено 0,16 и 0,46 мг формальдегида, что соответствует выходу 0,2 мол/100 эв.

Экспериментальный материал настоящей работы показывает, что окислительные процессы, происходящие под влиянием γ-излучения, вызывают в области 230—300 мμ в растворах белков и аминокислот (за исключением цистина и триптофана) увеличение поглощения ультрафиолетового света, однако без образования новых полос поглощения. Под влиянием облучения в аминокислотах происходит разрыв связи между углеродными атомами и гидроксирование шестичленного кольца в ароматических аминокислотах. Анализ продуктов, образующихся под влиянием γ-лучей и других ионизирующих излучений⁽¹³⁾ в водных растворах бензола, указывает, что бензольное кольцо испытывает при этом химические превращения.

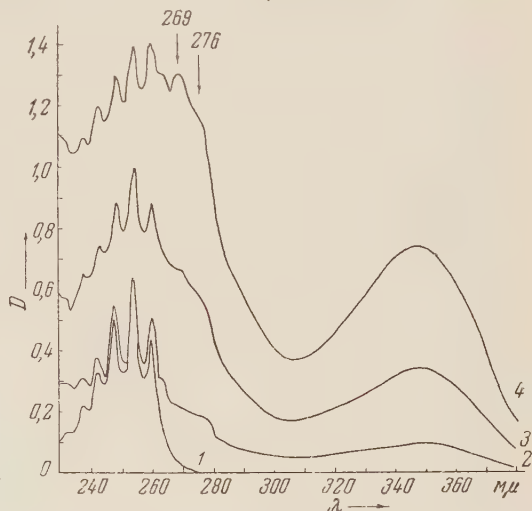


Рис. 2. Кривые поглощения водного раствора бензола, $d=5$. 1 — не облученный; 2 — облученный дозой $0,9 \cdot 10^{19}$ эв/мл; 3 — дозой $2,1 \cdot 10^{19}$ эв/мл; 4 — дозой $3,0 \cdot 10^{19}$ эв/мл. Мощность дозы $5,7 \cdot 10^{13}$ эв/мл·сек.

щения. Это позволяет сделать заключение, что γ -лучи вызывают в ароматических аминокислотах изменение самого кольца. Действие, оказываемое γ -излучением на белковые растворы, может вызвать необратимую денатурацию белка и переход его в нерастворимое состояние. Механизм происходящих при этом процессов обусловлен, вероятно, «сшиванием» макромолекул новыми химическими связями, например метиленовыми мостиками ($-\text{CH}_2-$). Последние могли образоваться при окислительной деградации молекулярных цепей с появлением при этом альдегидов и последующей их реакцией с активными группировками белка (¹²). Анализ облученных растворов бензола, а также и ранее полученные данные (^{6г}) позволяют сделать заключение, что влияние λ -лучей и ультразвука на одинаковые водные системы (^{5в, 6в}) вызывает в них образование различных продуктов. Это ставит под сомнение возможность проведения широкой аналогии между химическим действием, оказываемым γ -излучением и ультразвуком (¹⁴⁻¹⁷).

Государственный естественно-научный
институт им. П. Ф. Лесгафта
Академии педагогических наук РСФСР

Поступило
3 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. А. Орбели, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, Заседания Отд. биол. наук, 1955, стр. 3. ² а) А. М. Кузин, там же, стр. 69; б) А. Г. Пасынский, там же, стр. 85; в) М. Н. Мейсель и др., там же, стр. 106; г) В. Г. Карпов, там же, Заседания Отд. хим. наук, 1955, стр. 3. ³ Е. Варгон, P. Finkelstein, Arch. Biochem. und Biophys., **41**, 212 (1952). ⁴ Е. Варгон, J. Ambrose, P. Johnson, Radiat. Res., **2**, 145 (1955). ⁵ а) М. А. Хенох, ЖОХ, **11**, 776 (1941); **20**, 1560 (1950); б) М. А. Хенох, Е. М. Лапинская, ДАН, **102**, 993 (1955); в) М. А. Хенох, ДАН, **104**, 746 (1955). ⁶ а) И. И. Жуков, М. А. Хенох, ДАН, **68**, 333 (1949); б) М. А. Хенох, Е. М. Лапинская, ДАН, **98**, 921 (1951); в) М. А. Хенох, Сообщ. о научных работах членов ВХО им. Д. И. Менделеева, **2**, 32, (1951); ДАН, **97**, 871 (1954); ЖОХ, **25**, 928 (1955); г) Е. М. Лапинская, А. Н. Миронова, М. А. Хенох, ДАН, **94**, 109 (1954). ⁷ М. Таненбаум, C. E. Bricker, Anal. Chem., **23**, 354 (1951). ⁸ G. R. Freeman, A. B. Van Cleave, J. W. T. Spinks, Canad. J. Chem., **31**, 448 (1953). ⁹ F. D. Snell, C. T. Snell, Colorimetric Methods of Analysis, **3**, 1953, p. 116. ¹⁰ J. H. Vaxendaal, D. Smithies, J. Chem. Phys., **23**, 604 (1955). ¹¹ The Proteins, ed. by H. Neurath, K. Bailey, part A, 1953, p. 432. ¹² The Proteins, ed. by H. Neurath, K. Bailey, part B, 1953, p. 931. ¹³ G. Stein, J. Weiss, J. Chem. Soc., **1949**, 3245. ¹⁴ D. Lindström, O. Lamm, J. Phys. and Coll. Chem., **55**, 1139 (1951). ¹⁵ Сборн. стр. Радиационная химия, ИЛ, 1953, стр. 151 и 281. ¹⁶ A. Henglein, Die Makromolekularchemie, **14**, H. 1, 15 (1954). ¹⁷ P. Alexander, M. Fox, J. Polym. Sci., **12**, 533 (1954).

Академик А. А. ГРИГОРЬЕВ и М. И. БУДЫКО

О ПЕРИОДИЧЕСКОМ ЗАКОНЕ ГЕОГРАФИЧЕСКОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ

Представление о географической зональности, разработанное В. В. Докучаевым свыше 50 лет назад (¹¹⁻¹³), является в настоящее время одним из основных обобщений физической географии.

В многочисленных исследованиях географической зональности, выполненных после трудов В. В. Докучаева, были детально изучены явления горизонтальной зональности на равнинах и вертикальной зональности в горах. При этом было установлено, что зональность нередко осложняется фациальными различиями отдельных провинций, на которые подразделяются зоны, и что на равнинах при определенном сочетании очертаний материка и простираения соседних горных поднятий широтная зональность уступает место меридиональной зональности растительного и почвенного покровов. Представление о меридиональной зональности наиболее подробно разработал И. П. Герасимов (⁶) и др.).

Наряду с эмпирическими исследованиями географической зональности*, в последнее время был предпринят ряд попыток изучения причинных закономерностей, определяющих явление зональности. При этом в работах одного из авторов (⁷⁻⁹) и др.) было установлено, что размещение географических зон соответствует определенным градиентам количества тепла как основного энергетического фактора, количества влаги и соотношения количества тепла с количеством влаги.

Развитие этого положения в цикле исследований (^{1, 2, 10}) и др.) позволило прийти к выводу, что границы географических зон связаны с определенными значениями радиационного индекса сухости R/Lr (где R — годовой радиационный баланс земной поверхности, L — скрытая теплота испарения, r — годовые осадки) и радиационного баланса R . При этом были установлены и изучены связи указанных параметров с зональными характеристиками гидрологического режима, растительного и почвенного покровов.

В последнее время материалы по радиационному и тепловому балансам земной поверхности значительно расширились, что позволило, в частности, построить мировую карту радиационного индекса сухости (⁴).

Использование этих данных позволяет более детально исследовать причинные закономерности формирования географических зон для всей поверхности суши земного шара.

В результате выполненного нами сопоставления материалов по географическому распределению радиационного баланса и осадков с мировыми геоботаническими и почвенными картами было подтверждено, что внутри каждого широтного пояса существует определенное соответствие границ природных зон изолиниям тех или иных значений радиационного индекса сухости. Одновременно было установлено, что в различных широтных поясах одним и тем же значениям радиационного индекса сухости соответствуют природные зоны, сходные по ряду существенных признаков. Вследствие этого при переходе от одного широтного пояса к другому (что соответствует изменению значений радиационного баланса, т. е. тепловой энер-

* Среди этих исследований особенно большое значение имеют работы советских авторов по составлению геоботанических и почвенных карт.

гетической базы природных процессов) в рядах природных зон, соответствующих изменениям условий увлажнения, периодически повторяются признаки сходства наряду с различиями, обусловленными изменениями тепловых энергетических условий.

Общая схема периодического закона зональности, установленная на основании выполненного нами анализа представлена в табл. 1. Эта таблица вместе с материалами наших предшествующих исследований позволяет сделать следующие выводы в отношении периодических закономерностей горизонтальной географической зональности.

Каждому столбцу таблицы, характеризующему градации условий увлажнения, соответствуют определенные значения коэффициента речного стока. Для второго вертикального столбца коэффициент стока больше 30%, для третьего он имеет значения в среднем от 10 до 30%, в четвертом столбце меньше 10%, в пятом близок к нулю. Наряду с этим в каждом из перечисленных столбцов годовая норма стока увеличивается с ростом радиационного баланса, т. е. с уменьшением широты. (Это не относится к условиям пустынь, где сток в низких широтных зонах близок к нулю.)

Каждому столбцу таблицы соответствуют сходные типы растительного покрова. При этом в условиях избыточного увлажнения (второй столбец) на всех широтах преобладает лесная растительность, кроме условий резкого избытка влаги (индекс сухости меньше $\frac{2}{5}$). В этом случае лесная растительность сменяется для более высоких широт тундрой, а для низких широт болотами (поскольку индекс сухости меньше $\frac{2}{5}$ на более или менее обширных пространствах наблюдается только для сравнительно высоких широт, болотные области низких широт не могут рассматриваться как самостоятельные географические зоны).

В условиях недостаточного увлажнения роль древесной растительности в общем уменьшается, причем в пределах одного и того же столбца при возрастании радиационного баланса значения древесных растений для зональных типов растительного покрова несколько увеличиваются.

Для всех градаций увлажнения характерны определенные изменения не только типов, но и продуктивности растительного покрова.

Каждому вертикальному столбцу таблицы соответствует определенная последовательность изменения почвенных типов, имеющих в пределах одного и того же столбца существенные сходные признаки. Так, в частности, для второго столбца характерна следующая последовательность почвенных типов: тундровые, подзолистые и бурые лесные почвы, субтропические красноземы и желтоземы, тропические оподзоленные красноземы и латериты. Для третьего столбца: черноземы и темнокаштановые почвы, черные почвы и коричневые слабо выщелочные почвы субтропиков, краснобурые тропические почвы и т. д.

Для каждой указанной последовательности характерны определенные градации количественных показателей процесса почвообразования.

Особое место в таблице занимает не имеющая аналогий область вечного снега, характеризующаяся отрицательной величиной радиационного баланса, отрицательным индексом сухости и практическим отсутствием растительного и почвенного покрова, а также подзона арктических пустынь с ничтожной величиной годового радиационного баланса и очень большим увлажнением.

Отметим, что представление о периодической закономерности зональности выдвигалось и ранее главным образом в связи с изучением распределения почвенного покрова (⁵, ¹⁴) и др.). В настоящее время имеются достаточные основания считать, в соответствии с изложенной выше схемой, периодическую закономерность общим законом, относящимся к географической среде в целом и к громадному большинству основных физико-географических процессов. Перейдем к некоторым дополнительным выводам.

Произведенный анализ показал, что вследствие весьма сложного распределения осадков на поверхности земли, в котором, кроме зональных

Таблица географической зональности

Тепловая энергетическая база — радиационный баланс	Условия увлажнения — радиационный индекс сухости								
	Меньше 0 (крайне избыточн. увлажнение) (столбец 1)	от 0 до 1 (столбец 2)				от 1 до 2 (умеренно-недостаточн. увлажнение) (столбец 3)	от 2 до 3 (недостаточн. увлажнение) (столбец 4)	более 3 (крайне недостаточн. увлажнение, (столбец 5))	
		избыточное увлажнение							
		0—1/5	1/5—2/6	2/6—3/5	3/5—4/5				оптимальное увлажнение 4/5—1
Меньше 0 (высокие широты)	I Вечный снег	—	—	—	—	—	—	—	
От 0 до 50 ккал/см ² в год (южно-арктические, субарктические и средние широты)	—	IIa Арктическая пустыня	IIб Тундра (на юге с островками редколесий)	IIв Северная и средняя тайга	IIг Южная тайга и смешанные леса	IIд Лиственный лес и лесостепь	III Степь	IV Полупустыня умеренного пояса	V Пустыня умеренного пояса
От 50 до 75 ккал/см ² в год (субтропические широты)	—	—	VIa Районы субтропической гемигилей с значительным количеством болот	VIб Дождевые субтропические леса			VIIa Жестколистные субтропич. леса и кустарники	VIII Субтропическая полупустыня	IX Пустыня субтропическая
Больше 75 ккал/см ² в год (тропические широты)	—	Xa Районы резкого преобладания экваториальных лесных болот	Xб Сильно переувлажненный (сильно заболоченный) экваториальный лес	Xв Средне-переувлажненный (средне-заболоченный) экваториальный лес	Xг Экваториальный лес, переходящий в тропические леса и лесистые саванны	Xи Сухая саванна	XII Опустыненная саванна (тропическая полупустыня)	XIII Пустыня тропическая	

Примечание. Следует иметь в виду, что, в соответствии с методикой определения радиационных показателей увлажнения, значения радиационного баланса, использованные при построении этой таблицы, относятся к условиям увлажненной подстилающей поверхности. Для районов сухого климата эти значения существенно отличаются от величин радиационного баланса, относящихся к действительному состоянию подстилающей поверхности. Они значительно меньше.

факторов, очень большую роль играют и факторы аazonальные, изменения индекса сухости также имеют очень сложный характер. При этом большая пространственная изменчивость радиационного индекса сухости приводит к тому, что границы зон, связанные с определенными значениями индекса сухости, оказываются гораздо более извилистыми по сравнению с гораздо более плавными границами, обусловленными изменениями радиационного баланса.

Вследствие этого географические зоны на равнине не могут рассматриваться как широтные или меридиональные образования — их расположение так же мало обусловлено сеткой координат, как и расположение береговых линий материков или горных цепей (которые являются главными аazonальными факторами распределения осадков). Это заключение наглядно подтверждается сопоставлением аналогичных зональных границ на равнинах Европы и Северной Америки, где распределение радиационного баланса весьма сходно, а распределение осадков резко различается.

Использование материалов по радиационному индексу сухости позволяет осветить и другую закономерность в расположении географических зон. Известно, что последовательность географических зон, наблюдаемая в одних районах, в других областях в тех же широтах не всегда сохраняется. Так например, если в Европе зона лиственных лесов занимает большие пространства между зонами тайги и степей, то в Сибири в ряде областей эта зона исчезает и таежная и степная зоны оказываются непосредственно граничащими друг с другом.

Такое явление, однако, вовсе не противоречит изложенной выше схеме периодического закона зональности, как это может показаться с первого взгляда. Материалы по радиационному балансу и осадкам показывают, что в некоторых областях резкие пространственные изменения осадков и, следовательно, радиационного индекса сухости приводят к очень большому сближению изолиний индекса сухости, соответствующих определенным зональным границам.

При этом очевидно, что на весьма ограниченных пространствах между сближившимися изолиниями индекса сухости существование самостоятельных географических зон становится невозможным. Это и приводит к изменению последовательности географических зон по сравнению с той, которая наблюдается при меньших горизонтальных градиентах радиационного индекса сухости.

К более подробному обсуждению вопросов, связанных с периодическим законом географической зональности, мы предполагаем вернуться в следующих работах. Укажем лишь, что, по нашему мнению, этот закон может иметь определенное значение не только для исследования современных физико-географических процессов, но и для изучения проблем палеогеографии.

Институт географии
Академии наук СССР
Главная геофизическая обсерватория
им. А. И. Воейкова

Поступило
16 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. И. Будыко, Метеоролог. и гидролог., № 4 (1948). ² М. И. Будыко, Вопросы географии, Сборн. 15, 1949. ³ М. И. Будыко, Тр. Главн. геофиз. обс., в. 18 (1950). ⁴ М. И. Будыко, Изв. АН СССР, сер. геогр., №№ 2 и 4 (1955). ⁵ Д. Г. Виленский, Русская почвенно-картографическая школа, 1945. ⁶ И. П. Герасимов, Почвоведение, № 3—4 (1945). ⁷ А. А. Григорьев, Изв. АН СССР, сер. геогр. и геоф., № 2 (1946). ⁸ А. А. Григорьев, Субарктика, 1946. ⁹ А. А. Григорьев, Вопросы философии, № 1 (1951). ¹⁰ А. А. Григорьев, Изв. АН СССР, сер. геогр., №№ 5 и 6 (1954). ¹¹ В. В. Докучаев, К учению о зонах природы, 1899 г., Собр. соч., 6, 1951. ¹² В. В. Докучаев, Природные почвенные зоны, 1900 г., Собр. соч., 6, 1951. ¹³ В. В. Докучаев, Классификация почв профессора Докучаева, 1902 г., Собр. соч., 6, 1951. ¹⁴ С. А. Захаров, Курс почвоведения, 1927.

Л. Н. РЕПИНА, М. А. СЕМИХАТОВ и В. В. ХОМЕНТОВСКИЙ

К СТРАТИГРАФИИ КЕМБРИЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ВОСТОЧНОГО САЯНА

(Представлено академиком Н. С. Шатским 20 III 1956)

Стратиграфия кембрийских отложений западной части Восточного Саяна освещена в литературе крайне противоречиво (¹⁻⁹). В последние годы Ф. Я. Пан, В. М. Чаиркин, С. А. Салун, А. В. Третьяков, И. И. Жури, А. Н. Легков и др. предложили ряд местных схем расчленения кембрия. К сожалению, эти схемы слабо увязаны между собой, а в значительной своей части противоречивы. Отсутствие данных о стратиграфическом объеме кембрийских отложений района позволяло предшествующим исследователям одни и те же свиты произвольно относить то к кембрию, то к докембрию. Все это препятствовало созданию единой стратиграфической схемы кембрия западной части Восточного Саяна без специальных полевых работ. В результате исследований 1954—1955 гг. такая схема была разработана авторами.

Кембрийские отложения описываемого района развиты в двух зонах — северо-восточной (бассейн рр. Маны и Базахи) и юго-западной (Сисимо-Тубинский район), которые разделены полосой развития докембрия, обнажающегося в присводовой части Восточно-Саянского антиклинория.

В северо-восточной зоне кембрийские отложения начинаются ангульской свитой, развитой в междуречье Маны и Кувай. Свита сложена красноватыми песчаниками с прослоями сланцев и доломитов. В основании свиты прослеживается 100-метровая пачка конгломератов, залегающих на подстилающих породах резко несогласно. Мощность ангульской свиты 1200 м.

В междуречье Маны и Кирзы она совершенно согласно перекрывается анастасьинской свитой, представленной здесь темными известняками, глинистыми сланцами и доломитами мощностью 500 м. Западнее, в бассейне р. Кувай, анастасьинская свита срезает ангульскую и переходит непосредственно на протерозойские эффузивы кувайской свиты. В подошве анастасьинских известняков здесь появляется 60-метровая пачка известковистых граувакковых песчаников. По направлению к северу ее мощность увеличивается за счет известняков, что сопровождается возрастанием мощности всей свиты. По р. Мане у устья р. Жержул граувакки достигают 500—600 м, что составляет около $\frac{2}{3}$ всего разреза свиты. Севернее, на водоразделе Маны и Базахи, так же как и в приустевых частях этих рек, вся анастасьинская свита представлена граувакками, среди которых прослеживаются лишь отдельные пачки известняков.

К западу от р. Кувай анастасьинская свита повсеместно залегает несогласно на различных свитах верхнего протерозоя; в основании ее в ряде мест наблюдаются невыдержанные по простираанию пачки конгломератов. Несогласие в основании анастасьинской свиты не было выявлено ранее и описанные граувакки объединялись с различными свитами верхнего протерозоя в так называемую кутень-булукскую свиту.

На породах анастасьинской свиты залегают отложения жержульской свиты. В верховьях р. Жержул они представлены светлыми массивными доломитами мощностью до 1 км. На юго-востоке описываемой зоны, в окрестностях с. Выезжий Лог, в верхней части свиты, представленной здесь темными известняками, обнаружены трилобиты рода *Judaella*.

К северо-западу от верховьев р. Жержул в основании жержульских доломитов появляется пестрая и чрезвычайно изменчивая по составу пачка карбонатных и терригенных пород. На правом берегу Маны мощность этой пачки достигает 500—600 м и она выделяется в самостоятельную лейбинскую подсвиту. В устьевой части р. Базаихи лейбинской подсвите соответствует 500-метровая толща песчаников, известняков и глинистых сланцев, известная в литературе под названием калтатского горизонта (¹, ⁶). Одновозрастность этих отложений, кроме близости литологического состава и положения в разрезе, доказывается картированием. В бассейне р. Б. Слизовой в составе лейбинской подсвиты появляются единичные прослои основных эффузивов и их туфов. Выше в разрезе следуют так называемые овсянские доломиты, соответствующие верхней подсвите жержульской свиты.

На большей площади своего развития породы жержульской свиты связаны с анастасьинскими постепенными переходами. Лишь у пос. В. Базаиха в основании их появляются линзовидные тела конгломератов с галькой доломитов и граувакк, ранее описанные К. В. Радугиным (⁸), а несколько западнее, в окрестностях с. Ерлыковка, они на небольшом участке трансгрессивно перекрывают анастасьинскую свиту и залегают непосредственно на протерозое.

В бассейне верхнего и среднего течения р. Маны породы жержульской свиты вверх по разрезу постепенно сменяются отложениями колбинской свиты, которые подразделяются на 4 пачки (снизу вверх): 1) Плитчатые пестрые мергели, известняки и алевролиты мощностью 750 м с трилобитами рода *Bulaispis* и археоциатами. 2) Плитчатые темные известняки мощностью 150 м с *Tungusella* и др. 3) Светлые массивные доломиты без фауны мощностью 200 м. 4) Плитчатые черные известняки видимой мощностью 750 м с *Parapoliella* sp., *Pseudoekeraspis* sp. и др.

Колбинская свита принимается нами в ином объеме, чем В. М. Чаиркиным, впервые ее выделившим. Отложения жержульской свиты В. М. Чаиркин относил к нижней части колбинской, а четвертая пачка последней ему не была известна. Отложения ангульской и анастасьинской свит В. М. Чаиркин описывал в составе так называемой койской свиты, в которую, кроме того, включил верхнекембрийские или ордовикские отложения, развитые широкой полосой от с. Кой до с. Нарва. В силу этого мы вынуждены отказать от названия койская свита.

Состав фауны из колбинской свиты позволяет отнести пачку 1 к толбочанскому, 2 и 3 — к олекминскому и 4 — к кетеменскому горизонтам ленского яруса. В верхней части жержульской свиты собраны трилобиты синского горизонта. Отложения нижней части этой свиты и связанные с ней постепенными переходами породы анастасьинской и ангульской свит образуют единый цикл осадконакопления и резко несогласно залегают на подстилающих образованиях, что позволяет отнести их к алданскому ярусу нижнего кембрия. Принадлежность их к кембрию, кроме того, доказывается нахождением в породах анастасьинской свиты птеропод и в лейбинской подсвите брахиопод.

Особого рассмотрения требует возраст широко известных в литературе торгашинских известняков. Они связаны с упоминавшимися калтатскими отложениями постепенными переходами, и лишь на крыльях так называемой торгашинской синклинали переходят трансгрессивно на граувакки анастасьинской свиты. В основании торгашинской свиты иногда появляются темные и красные известняки, песчаники и даже конгломераты, описанные в литературе под названием базаихской свиты (¹) или фации (⁶). В разрезе

торгашинского известняка устанавливается 5 фаунистических комплексов (снизу вверх): 1) археоциаты камешковского горизонта*; 2) археоциаты больше-ербинского горизонта и трилобиты *Bonnia* sp. и др.; 3) трилобиты кетеменского горизонта *Pseudoeteraspis*, *Parapoliella* и др.; 4) *Edelsteinaspis*, *Kooteniella* и др., характерные для еланского горизонта; 5) среднекембрийские трилобиты *Amgaspis*, *Liostracus* и др.

Три последних комплекса содержатся в верхней, незначительной по мощности части торгашинского известняка, общая мощность которого, по видимому, достигает 1000—1400 м. Наличие в основании свиты камешковских археоциат свидетельствует о присутствии аналогов нижних горизонтов ленского яруса. Детальное картирование показывает, что нижние части торгашинской свиты вытягиваются на поле развития пород верхней подсвиты жержульской свиты, относящейся как говорилось выше, к синскому горизонту. Таким образом, по своему стратиграфическому объему торгашинская свита соответствует всему ленскому ярусу и низам среднего кембрия.

В юго-западной зоне (Тубино-Сисимский водораздел) кембрийские отложения начинаются широко известной камешковской свитой. Ее нижняя подсвита представлена светлыми и серыми известняками видимой мощностью 800—900 м с археоциатами камешковского горизонта и трилобитами *Bergeroniellus* sp. и др., что позволяет отнести их к нижней части ленского яруса. Верхняя свита сложена известняками и известковыми сланцами с прослоями туфов, туфопесчаников и более редких эффузивов. Мощность подсвиты около 1 км. В сланцах нижней части подсвиты содержался *Page-tina rjonsnitzkii* Lerm. и другие, известные из отложений олекминского горизонта. Отложения, одновозрастные верхней подсвите камешковской свиты, в бассейне р. М. Шинда известны под названием балахтисонской свиты. Она залегает резко несогласно непосредственно на докембрии и в самом общем виде может быть разделена на три подсвиты (снизу вверх): 1) Конгломераты, песчаники и сланцы с линзами известняков; по р. Балахтисон в этих известняках содержатся археоциаты больше-ербинского горизонта и трилобиты *Schivelicus parvus* Pokr. (Ms.), *Poliellina lermontovae* Polet. и др.; мощность 1400 м. 2) Темные глинистые известняки и сланцы мощностью до 1 км. 3) Светлые известняки с *Redlichina* sp.; мощность 400 м.

Выше в разрезе следует кизирская свита, несогласно налегающая на балахтисонскую и протерозойские свиты. Разрез по р. Сисим у д. Лодочной таков. Нижняя подсвита — основные и средние зеленокаменные эффузивы и их туфы мощностью до 1 км. Верхняя подсвита в нижней своей части представлена серыми известняками мощностью 200—400 м, в которых содержатся трилобиты *Tonkinella* sp., *Olenoides* sp. и др. нижней части среднего кембрия. Выше в разрезе подсвиты следует толща мощностью до 2 км туфосланцев, туфопесчаников, туфоконгломератов с пачками эффузивов и известняков.

Этот разрез кизирской свиты хорошо выдерживается почти на всей площади Тубино-Сисимского водораздела, и лишь в Беллыкском белогорье эффузивы нижней подсвиты замещаются известняками, в которых у с. Уяр содержатся трилобиты *Edelsteinaspis* sp., *Procerbia* sp., *Granularia* sp., *Kooteniella* sp. и археоциаты, типичные для еланского горизонта. Линзы известняков среди эффузивов нижней подсвиты присутствуют и в более восточных районах; по р. Шушь в них также содержатся остатки археоциат.

Приведенные формы позволяют кизирскую свиту по возрасту сопоставлять с верхней частью торгашинских известняков и отложениями более высоких горизонтов среднего кембрия, отсутствующих ныне в пределах северо-восточной зоны. Балахтисонскую свиту и верхнюю часть камешковской свиты следует сопоставлять со средней частью торгашинского изве-

* Определения археоциат И. Т. Журавлевой.

стняка и с верхней частью колбинской свиты. Наконец, нижняя подсвита камешковской свиты синхронична нижней части колбинской и верхней части жержульской свит. Аналоги наиболее древних свит кембрия северо-восточной зоны в пределах юго-западной зоны не известны.

Мощности разновозрастных кембрийских отложений, их фациальный состав и комплексы трилобитов в пределах той и другой зоны резко различны.

Все это свидетельствует о том, что в кембрии в западной части Восточного Саяна существовало две принципиально отличные структурно-фациальные зоны.

Институт геологических наук
Академии наук СССР

Поступило
17 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. К. Баженов, М. П. Нагорский, Вестн. ЗСГРТ, в. 5 (1934).
² А. Г. Вологдин, Тр. ГГРУ, в. 198 (1932). ³ А. Г. Вологдин, Геологическая карта южной части Красноярского края, Объяснит. записка, 1939. ⁴ Ю. А. Кузнецов, Изв. ЗГРТ, 12, в. 2 (1932). ⁵ И. А. Молчанов, Очерки по геол. Сибири, в. 5, 1934. ⁶ А. А. Предтеченский, Пробл. сов. геол., № 7 (1937). ⁷ К. В. Радугин, Тр. Лаб. докембрия, в. 1 (1952). ⁸ К. В. Радугин, Сборн. Вопросы геологии Азии, 1955. ⁹ А. Н. Чураков, Тр. ИГиН АН СССР, в. 52, сер. геол., № 16 (1941).

В. В. ЛЯХОВИЧ

О ПИЗОЛИТОВЫХ ТУФАХ НА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЕ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 6 III 1956)

Туфы пользуются широким развитием на территории Сибирской платформы. Несмотря на своеобразный облик и местами значительное содержание осадочного материала, их вулканическая природа сейчас не вызывает сомнения. Наибольшим развитием они пользуются в пределах Тунгусского бассейна, где они слагают так называемое центральное туфовое поле.

Большинство исследователей отмечает, что разрез туфовых пород характеризуется большой сложностью и изменчивостью как в вертикальном, так и в горизонтальном направлениях, что, говорит об очень непостоянных и сложных условиях их образования. Последние, в известной мере, могут быть объяснены как физико-географической обстановкой эпохи накопления ⁽³⁾, так и различными типами вулканической деятельности ⁽⁴⁾.

Эта эксплозионная деятельность, как считают, происходила или по каналам трещинного типа, по которым позже происходило и поднятие основной магмы ⁽²⁾, или туфовый материал поставлялся в результате выбросов через туфовые вулканы ⁽¹⁾. Не менее вероятно также существование многочисленных паразитических и шлаковых конусов, в громадном большинстве своем моногенных и быстро разрушавшихся, насаженных на многочисленные трещины ⁽³⁾; они также могли поставлять обильный обломочный материал. Так или иначе, но эксплозионная деятельность на Сибирской платформе достигала значительной силы, о чем говорит не только обширная площадь, занятая туфами, но и наличие в них большого количества эксплозионных глыб и обломков. Среди собственно туфов выделяются различные витро-, лито- и кристалло-кластические псефитовые или псаммитовые разности, лапиллиевые и пепловые туфы и различные аггломераты. Опубликованные в последнее время работы, посвященные описанию туфов, не содержат описания каких-либо новых, помимо перечисленных, разновидностей.

Однако среди наиболее тонкозернистых представителей туфовой толши — пепловых туфов — встречаются весьма своеобразные их разности — пизолитовые туфы, которые в особенностях своей текстуры запечатлели своеобразие тех вулканических процессов, которые привели к их образованию. Эти пизолитовые туфы были встречены нами на рр. Подкаменной Тунгуске, Нижней Тунгуске и Чоне. Они резко выделяются своим мелко-олитовым сложением (см. рис. 1 на вклейке к стр. 58) от вмещающих их тонкозернистых пепеловых туфов, слагая среди них пропластки мощностью 10—30 см. Преобладающий размер пизолитов 2—4 мм, хотя встречаются шарики размером 8—10 мм. Пизолиты обычно легко выскакивают из породы, оставляя после себя гладкое углубление. Окраска подобных пизолитовых туфов самая разнообразная: желтовато-серая, серовато-голубая или кирпично-красная.

Микроскопическое изучение показывает, что тонкозернистый материал, слагающий основную массу этих туфов, состоит из многочисленных мелких остроугольных обломков кварца и более редких обломков зерен плагиоклаза или пироксена. Иногда, особенно в окрашенных разностях туфов, сюда примешиваются обильные неправильные выделения гидроокислов

железа. Весь этот обломочный материал погружен в бледно-зеленую массу, состоящую из мельчайших остроугольных обломков, испытавших сильнейшее хлоритовое перерождение и, очевидно, ранее принадлежавших осколкам стекла. Иногда здесь же встречаются и пластинки низко двупреломляющих цеолитов.

Среди подобного состава породы встречается большое количество эллипсоидальных или круглой формы тел, имеющих отчетливые границы с

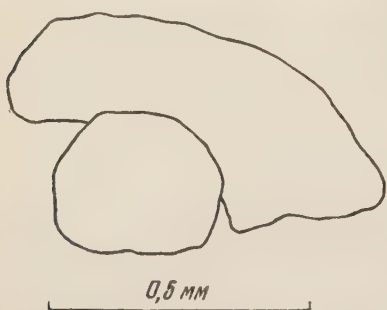


Рис. 3 Налегание пизолитов друг на друга (рисунок по микрофото)

вмещающей их массой (см. рис. 2). Они всегда обладают концентрическим строением, выражающимся в том, что их периферическая часть сложена более тонкозернистыми пелитовыми частицами, в то время как центральная имеет состав вмещающего их измененного пеплового туфа, т. е. состоит преимущественно из мелких остроугольных зерен кварца, погруженных в зеленую хлоритовую массу. Признаков гипергенного происхождения в виде появления или повышенного содержания карбонатов или гидроокислов железа в пределах пизолитов не наблюдается. Существует

и другая особенность пизолитов, заключающаяся в том, что удлиненные и пластинчатые минералы, встречающиеся в наружной пелитовой оболочке, всегда располагаются по касательной к шаровой поверхности этих пизолитов. Изредка наблюдается несколько расплюснутая форма пизолитов или их налегание друг на друга (см. рис. 3).

Описание подобных пизолитовых туфов среди туфовой толщи Сибирской платформе нам удалось встретить в весьма немногих работах. Так, А. Ф. Михайлов⁽⁵⁾, характеризую развития в районе р. Северной туфовую толщу, отмечает наличие в ее составе пизолитовых туфов. Встречающиеся в них пизолиты также имеют грубозернистое строение в центральной части и более тонкозернистое по периферии.

Для центральной части Тунгусского бассейна Б. В. Ткаченко и др.⁽⁶⁾ также отмечают наличие пизолитовых туфов, представляющих собой плотные темносерые породы, включающие большое количество округлых образований (пизолитов), состоящих из того же пеплового материала, что и включающая их масса.

Правда, у А. П. Лебедева⁽²⁾ имеется указание на нахождение на р. Чамбэ мелкоолитовых туфов, которые содержат округлые шарики (2—3 мм), сложенные витропорфиром, погруженным в хлоритовую массу, а А. А. Арсеньев отмечает, что некоторые туфы рр. Джекинды и Чоны обладают в изломе оолитовым строением — содержат мелкие светлозеленые шарики. А. А. Арсеньев считает, что это капли измененного вулканического стекла, распыленного при взрыве паров и газов в лавовом столбе.

Поскольку в двух последних примерах шарики сложены витропорфиром или измененным стеклом, их нельзя отнести к «грязевым шарикам», т. е. пизолитам в настоящем смысле слова, а вмещающие их туфы — к пизолитовым туфам. Они очень напоминают описанные Л. Г. Кваша⁽¹⁾ шариковые лавы вулкана Араилер (Армения), которые состоят из массы стекловатых шариков, погруженных в стекловатую же основную массу. Их образование связано или с фонтанированием и разбрызгиванием лавы при ее излиянии, или, что более вероятно, учитывая большую измененность стекловатых шариков связано с теми изменениями, которые происходили в раскристаллизовавшейся, первоначально однородной, массе лавы.

Совершенно другой механизм образования пизолитов. В отличие от приведенных примеров, они состоят из обломочного материала того же состава, что и вмещающий их пепловый туф. Благодаря этому они и получили

самые разнообразные названия: «грязевые шарики», «туфовые капли», «вулканические пизолиты», «вулканические градины», «аккреционные лапилли» и т. п. (7). Они обнаружены в туфах триасового и миоценового возраста и, вероятно, могут оказаться более обычными и в более древних пирокластических отложениях.

Механизм их образования довольно прост и, вероятно, сводится к трем возможным случаям:

1. Падение дождевых капель в слои рыхлого пепла и образование, в силу поверхностного натяжения, круглых грязевых шариков.

2. Прохождение дождевых капель через насыщенную пеплом атмосферу над действующим вулканом (в этом случае они падают на землю уже как настоящие грязевые шарики).

3. Конденсация пара в эруптивном облаке вокруг мелких пепловых частиц. Очевидно, что в этом случае пизолиты должны образовываться при наиболее мощных вулканических извержениях, когда выбрасываются огромные массы паров воды и вулканического пепла.

Естественно, что различить случаи 2—3 практически не представляется возможным, так как и в том и в другом на землю падают грязевые шарики, в различной мере деформирующиеся при своем падении.

Что касается описываемых нами пизолитов, то их внешний вид и внутреннее концентрическое сложение полностью соответствуют подобным же образованиям, описанным из других мест (см. описание и фотографии в работах Пратта и Фоя (8,9)).

По способу своего образования пизолитовые туфы Сибирской платформы, повидимому, представляют комбинацию первых двух случаев. Так, при наблюдении правильно округлых, не деформированных пизолитов (рис. 2), невольно напрашивается вывод, что это капли воды, упавшие в рыхлый пепел. В силу поверхностного натяжения такая капля приняла шаровую форму, покрылась оболочкой наиболее легких и мелких глинистых частиц и вызвала тангенциальное расположение удлиненных минералов. В тех же случаях, когда пизолиты имеют приплюснутое основание и перекрыты другими подковообразно изогнутыми пизолитами (рис. 3), вероятнее всего предположение, что они падали на землю уже в виде «готовых» грязевых шариков, находившихся в вязком состоянии.

Поскольку пизолиты встречаются в свежих отложениях пепла ряда действующих вулканов, непосредственно на их склонах или вблизи них (Килауэа, Мон-Пеле, Везувий, Тааль и др.), то по присутствию пизолитовых туфов как будто можно судить и о близости вулканических центров извержения. Это подтверждается тем, что описываемые пизолитовые туфы были встречены на г. Туой-Хая и г. Силыгиш, которые, как признает большинство исследователей, являются корнями вулканических аппаратов центрального типа.

Необходимое для образования пизолитов большое количество паров воды, выбрасываемой при извержении, лишний раз говорит о большой активности вулканических процессов, протекающих на Сибирской платформе. На территории последней следует ожидать более широкого распространения пизолитовых туфов, нежели это известно в настоящее время.

Лаборатория минералогии и геохимии редких элементов
Академии наук СССР

Поступило
1 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Г. Кваша, Тр. Лаборатории вулканологии АН СССР, в. 7 (1953). ² А. П. Лебедев, Изв. АН СССР, сер. геол., № 4 (1951). ³ В. В. Ляхович, Изв. АН СССР, сер. геол., № 1 (1953). ⁴ М. Л. Лурье, С. В. Обручев, Материалы по геологии Сибирской платформы, М., 1955. ⁵ А. Ф. Михайлов, Тр. Арктич. инст., 139 (1939). ⁶ Б. В. Ткаченко, А. Ф. Михайлов, Б. И. Тест, Тр. ГГУТУСМП, в. 11 (1941). ⁷ Р. Шрок, Последовательность в свитах слонстых пород, ИЛ, 1950. ⁸ G. Foye, Bull. Geol. Sci. Am., 35, No. 2 (1924). ⁹ W. Pratt, J. Geol., 4, No. 5 (1916).

Б. П. ВЬЮШКОВ и П. К. ЧУДИНОВ

О ТРИАСОВЫХ РЕПТИЛИЯХ — *MICROCENEMUS* И *TICHVINSKIA*

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 20 II 1956)

Хюне описал новый род и вид протерозавра — *Microcnemus efremovi* Huene⁽²⁾. Этот пока монотипный род установлен по разрозненным позвонкам, костям поясов и конечностей из триасовых отложений СССР (T_1^1 , ветлужский ярус, V зона; местонахождения Вахнево и Кудрино, бассейн р. Юг).

M. efremovi характеризуется амфицельными тонкостенными позвонками с огромными внутренними полостями, двухголовчатыми шейными и туловищными ребрами.

Шейные позвонки — с низкими и длинными перетянутыми посредине центрами. Диапофизы и парапофизы вынесены вперед и расположены очень низко, промежутки между ними малы. Небольшие зигапофизы высоко приподняты, их сочленовые фасетки стоят косо. Остистые отростки — в виде тонких пластинок, длина которых соразмерна с длиной центров. Длина шейных позвонков 16—17 мм, поперечники центров 4,5—5 мм, высота вместе с остистым отростком 11—12 мм.

Туловищные позвонки — также с сильно вынесенными вперед реберными прикреплениями, косостоящими зигапофизами и большим каналом для спинного мозга. Центры их укорочены до 7 мм, остистые отростки низкие с утолщенным и удлинненным верхним краем.

Наиболее интересны хвостовые позвонки (имеются только из дистальной части хвоста). Они сильно удлинены, причем отношение длины к высоте значительно возрастает к концу хвоста. Длина центров к концу хвоста увеличивается от 5—7 до 10,4 мм.

Хорошо сохранившиеся бедренные кости тонкие, слегка скрученные, S-образно изогнутые; длина 48—49 мм. Эпифизы их сильно расширены; проксимальный — с хорошо развитым внутренним трохантером, дистальный с очень слабо намечающимся разделением латерального и медиального суставных бугров. Берцовые кости по длине почти не уступают бедру.

Все длинные кости *M. efremovi* трубчатые, с очень тонкими стенками. Наличие внутренних полостей отмечается также на костях поясов. Охарактеризованные остатки близко напоминают соответствующие кости различных протерозавров.

Хюне отмечает почти полное подобие позвонков *Microcnemus* уменьшенным позвонкам *Macrocnemus*, сходство шейных позвонков *Macrocnemus* с таковыми *Tanystropheus**, одинаковый тип реберных прикреплений *Microcnemus* и *Araeoscelis*; сходство с *Macrocnemus* наблюдается также в строении *scapulo-coracoideum*.

Бедро *Microcnemus* своей стройностью, тонкостенностью и строением проксимального эпифиза вполне соответствует бедру *Araeoscelis*. Позднее Хюне⁽³⁾ отметил сходство бедра *Microcnemus* с бедром сравнительно очень крупного протерозавра *Megacnemus grandis* Huene из низов раковинного известняка Верхней Силезии.

* По новым данным два последних рода относятся к лепидозаврам.

Седалищная кость из местонахождения Вахнево, отнесенная Хюне к *Microscnemus*, имеет примитивную пластинковидную форму и сходна с седалищной костью *Kadaliosaurus*, отличаясь от таковых *Agaeoscelis*, *Tanystropheus* и *Macrocnemus* шириной задней половины.

К *Microscnemus efremovi* Хюне отнес также левую ветвь нижней челюсти с куском верхнечелюстных, небной и других костей черепа из местонахождения Вахнево (раскопки И. А. Ефремова и Ф. М. Кузьмина в 1928 г.). В момент составления описания внутренняя поверхность обломка была скрыта в породе; только этим можно объяснить ошибку в определении таксономической принадлежности образца, допущенную Хюне. Также не верна сделанная им реконструкция черепа животного.

В настоящее время обломок полностью освобожден от породы, и очевидно, что он принадлежит новому виду установленного авторами ⁽⁴⁾ рода *Tichvinskia* из сем. *Procolophonidae*.

Tichvinskia jugensis sp. nov.

Microcnemus efremovi Huene, 1940 (partim) ((²), стр. 8—11, табл. II, фиг. 3в).

Голотип. ПИН 19/2252-368, нижняя челюсть и обломок черепа.

Местонахождение. Правый берег р. Шарженги у дер. Вахнево, Никольский район, Вологодской обл., Т₁, ветлужский ярус, V зона.

Диагноз. В нижней челюсти 8 зубов, передний отклонен вперед под углом около 40°, со скошенной назад лопаткообразной коронкой. Второй и третий зубы малы, остроконечны. Четвертый—седьмой зубы несут по две попеременно расположенных вершинки. Пятый—седьмой зубы увеличены, расширены. В верхнечелюстной кости 6—7 зубов. Ветви нижней челюсти образуют угол

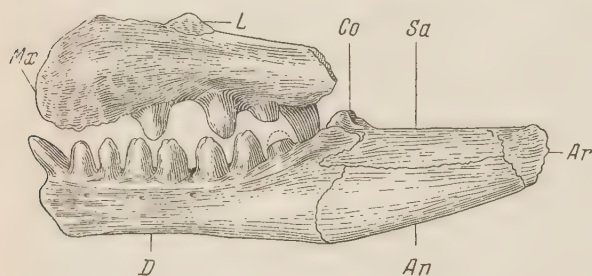


Рис. 1. *Tichvinskia jugensis* sp. nov. Коллекция ПИН 19/2252-368. Фрагмент передней части черепа и левая ветвь нижней челюсти с наружной стороны. 2×. *Mx* — maxillare; *L* — lacrimale; *D* — dentale; *An* — angulare; *Sa* — supraangulare; *Co* — coronoideum; *Ar* — articulare.

73—75°. Длина нижней челюсти превышает 30 мм.

Описание. Длина сохранившейся части нижней челюсти (сочленовный отдел утрачен) 30 мм; наибольшая высота на уровне венечного отростка 9 мм.

Dentale образует переднюю половину наружной поверхности нижней челюсти и заходит на венечный отросток (рис. 1). Граничит сзади с венечной, надугловой и угловой костями. Шов со *spleniale* проходит по нижнему округлому краю челюсти. Ниже зубного края наблюдается 3 удлиненных отверстия для нервов и сосудов размерами с острие булавки. Ниже их поверхность кости несет мелкую продольную штриховку.

В области симфиза кость слабо утолщена. Назад от симфиза по внутренней поверхности тянется глубокая бороздка, которая на уровне четвертого зуба уходит под *spleniale*, сливаясь с полостью меккелевого хряща.

Spleniale на внутренней поверхности челюсти по нижнему краю достигает симфиза. На уровне восьмого зуба эта кость встречается с венечной, далее назад граничит с *praearticulare* и *angulare*, причем на шве с последней расположено небольшое овальное отверстие — *foramen meckelianum*.

Angulare образует нижний край челюсти на участке задней трети и выстилает дно *fossa mandibulae*. Кроме *dentale* и *spleniale*, *angulare* граничит с *supraangulare*, а на внутренней стороне челюсти — с *praearticulare*.

Supraangulare образует наружный край fossa mandibulae, граничит впереди с венечной и зубной, снизу с angulare, а сзади с сочленовной костями. Задний участок верхнего края кости утолщен, образует предсуставный валик (torus praearticularis), от которого вперед и вниз по внутренней поверхности кости тянется резко выраженный гребень.

Praearticularе сохранилось неполностью; образует внутреннюю, более низкую стенку fossa mandibulae, достигает венечного отростка и граничит на небольшом участке с венечной костью.

Согonoideum — небольшая кость, образующая верхнюю утолщенную часть венечного отростка. Шов с зубной костью проходит наискось позади и с внутренней стороны восьмого зуба (рис. 2). На поверхности венечной и прилегающей снаружи части зубной костей отмечаются следы мускульных прикреплений (m. temporalis).

Сохранилось почти полное левое maxillare с обломками praemaxillare, lacrimale, palatinum, transversum и jugale (рис. 3).

Задний верхний край челюстной кости вместе с прилегающими концами скуловой и слезной образует нижний округлый край орбиты, передний край которой расположен на уровне третьего, считая сзади, зуба. Нижний внутренний отогнутый медиально край челюстной кости образует наружную стенку хоаны, оканчивающейся на уровне передней стенки предпоследнего зуба.

Четыре передние максиллярные зуба обломаны, из них второй совсем маленький, видимо недавно прорезавшийся; на месте пятого — промежуток; вероятно, зуб выпал еще при жизни животного. Шестой зуб очень крупный с поперечно расширенной короной

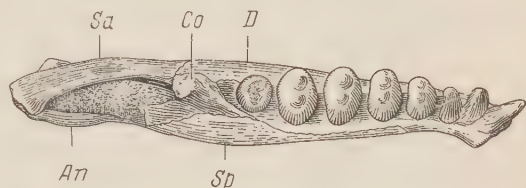


Рис. 2. *Tichvinskia jugensis*. Коллекция ПИН 19/2252-368. Нижняя челюсть сверху. 2 ×. *Sp* — spleniale. Остальные обозначения как на рис. 1

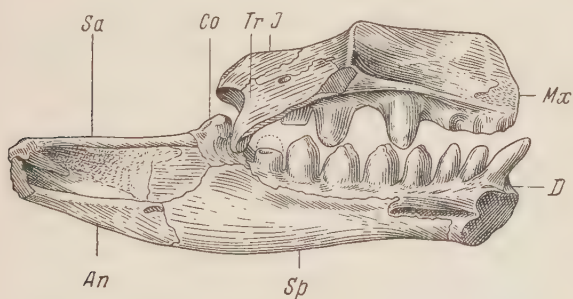


Рис. 3. *Tichvinskia jugensis*. Коллекция ПИН 19/2252-368. Фрагмент передней части черепа и левая ветвь нижней челюсти изнутри. 2 ×. *J* — jugale; *Tr* — transversum. Остальные обозначения как на рис. 1

кой, ясно выраженным наружным бугорком и большой площадкой истирания, расположенной лингвально. Прикрепление зубов акродонтное, на изломах наблюдаются большие полости пупы.

В слезной кости, почти на границе с небной, помещается большое слезное отверстие, открывающееся в ложбинку, образованную вертикальной и горизонтальной пластинками челюстной кости и проходящую латеральнее хоаны. На шве небной и поперечной костей латерально расположено второе отверстие (for. palatinum), открывающееся из орбиты в ротовую полость.

Transversum. Судя по сохранившемуся обломку, кость была наклонена вниз и совместно с крыловидной костью образовывала нисходящий отросток, служивший для упора нижней челюсти. Приведенное описание не оставляет сомнения в принадлежности этих остатков новому виду проколофонов, близко родственному *Tichvinskia vjatkensis* Tshud. et Vjusch. (4).

Не приходится сомневаться и в том, что остатки посткраниального скелета, с которыми Хюне сопоставил этот череп, в действительности не имеют с ним ничего общего. Как было указано, строение позвонков типично

протерозавровое; зигапофизы резко отличаются от широкорасставленных, массивных, с горизонтальными суставными фасетками позвонков проколофонов. Существенно иной и характер реберного прикрепления. Равным образом сильно удлинённые трубчатые кости конечностей не могут принадлежать проколофонам.

Некоторые сомнения возникают лишь в отношении описанной Хюне подвздошной кости, пластинковидная форма которой и очертания симфиза и шва с лобковой костью похожи на таковые *Nyctiphrurets acudens* Efr. (1). До получения более полных скелетных остатков *Microcnemus efremovi* или *Tichvinskia jugensis* определение таксономической принадлежности этой кости следует считать не вполне достоверным.

Палеонтологический институт
Академии наук СССР

Поступило
24 I 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ I. A. Efremov, Neues Jahrb. f. Mineral., Beil., 84, Abt. B (1940). ² F. Huenе, Neues Jahrb. f. Mineral., Beil., 84, Abt. B (1940). ³ F. Huenе, Neues Jahrb. f. Geol. u. Paläont., Monatsh., No. 6 (1954). ⁴ П. К. Чудинов, Б. П. Вьюшков, ДАН, 108, № 3 (1955)*.

* В статье (4) в подписи к рис. 3 неправильно указано увеличение: напечатано „нат. вел.“, следует читать „2×“.

Т. М. ЯКОВЛЕВА

ЩЕЛОЧНАЯ ФОСФАТАЗА В МАКРОФАГАХ ПРИ КУЛЬТИВИРОВАНИИ ИХ В СЫВОРОТОЧНОЙ СРЕДЕ

(Представлено академиком В. А. Энгельгардтом 20 III 1956)

Лимфоциты и моноциты при культивировании лейкоцитов крови испытывают ряд превращений, преобразуясь в макрофаги. Работами Г. К. Хрущова⁽¹⁾ было показано, что при культивировании лимфоцитов крови лошади в сывороточной среде макрофаги, помимо фагоцитоза, являются основными факторами образования так называемых «лейкоцитарных трефонов» — мощных стимуляторов пролиферативных процессов. Лейкоцитарную сыворотку, в которой культивировали активных макрофагов, применяют в медицине и ветеринарии как стимулятор заживления осложненных ран. В настоящей работе была изучена локализация активности щелочной фосфатазы в лейкоцитах, культивируемых в сывороточной среде по методу Г. К. Хрущова⁽²⁾.

Для культивирования лейкоцитов применяли небольшие чашечки, специально приготовленные для этого из пробирок. Эти чашечки закрывали марлевыми пробками и предварительно стерилизовали. Кровь лошади дефибринировали и затем отстаивали для оседания эритроцитов. Оставшаяся после оседания эритроцитов сыворотка содержала лейкоциты и очень небольшое количество эритроцитов. Перед тем как налить сыворотку горло каждой чашечки обжигали над пламенем спиртовой горелки и наливали сыворотку как можно ближе к пламени горелки. Уровень налитой сыворотки должен доходить до одной трети чашечки. Чашечки закрывали марлевыми пробками, предварительно опущенными в горячий парафин, пробки сверху тщательно замазывали парафином. Чашечки ставили в термостат при 38°. Через определенные промежутки времени, а именно 24, 48 и 72 часа, 1—2 чашечки вынимали и их содержимое центрифугировали. После центрифугирования можно было видеть на дне пробирки тонкий слой лейкоцитов над красными эритроцитами, осевшими на самое дно. Прозрачную сыворотку осторожно оттягивали пипеткой, оставшиеся на дне пробирки лейкоциты и эритроциты смешивали и наносили по каплям на предметные стекла для приготовления мазков.

Некоторая часть мазков была сделана из сыворотки, приготовленной несколько иначе. Сыворотку культивировали в сосудах большего объема. Предварительно на дно сосуда наливали плазму крови той же лошади; плазма тотчас же свертывалась. Дефибринированную и освобожденную от эритроцитов сыворотку наливали на слой свернувшейся плазмы. Мазки из лейкоцитов этой сыворотки готовили через 62 часа. Мазки фиксировали 80° спиртом, насыщенным уксуснокислым натрием при температуре —10°. Обработку мазков на определение локализации активности фосфатазы производили по методу Гомори⁽³⁾ с уточнением отдельных деталей метода. Субстратом действия фосфатазы служил глицерофосфат натрия. Мазки держали в инкубационной жидкости в термостате от 2 час. до 4 час. 30 мин., так как объектом наблюдения являлись лимфоциты, становящиеся отчетливо видимыми только после этих длительных сроков инкубации⁽⁴⁾. Про-

следить превращение моноцитов в макрофагов мне не удалось, так как моноциты я наблюдала на изученных мазках только в очень редких случаях. После окончания обработки мазков места активности фосфатазы приобретали коричневатую-черную окраску. Наиболее удобны для изучения края мазков, где клетки всегда хорошо распластаны.

Характеристика лейкоцитов мазков, приготовленных из нативной сыворотки, подробно мною уже давалась (⁴). Большая активность щелочной фосфатазы была установлена в плазме нейтрофилов и эозинофилов, приобретающей после обработки мазков коричневатую-черный цвет. Ядра нейтрофилов и эозинофилов после инкубации небольшой продолжительности остаются совсем неокрашенными, после длительной инкубации они становятся лишь слабо окрашенными, и то не во всех случаях. Плазма лимфоцитов реагирует значительно медленнее, чем плазма нейтрофилов, и окрашивается значительно слабее. Ядра их, повидимому, почти совсем не обладают активной фосфатазой, так как после докраски метиловым зеленым красятся в зеленый цвет очень чистого оттенка. Большие лимфоциты мне приходилось наблюдать очень редко, и поэтому в данной работе будет идти речь лишь о малых и средних лимфоцитах.

Через 24 часа культивирования на краю мазка можно видеть расположенные обычно группами нейтрофилы и эозинофилы с точно так же интенсивно окрашенной плазмой, как и в нативной сыворотке. Здесь же можно встретить в большом количестве совершенно не изменившиеся малые и средние лимфоциты все также со слабо окрашенной плазмой и неокрашенным ядром. На краю мазка можно обнаружить и изменившиеся лимфоциты, плазма которых увеличилась и приняла амебоидные очертания. При более короткой инкубации (2 часа) они остаются почти неокрашенными, слабо окрашиваются лишь контуры их плазмы. При более длительном времени инкубации (2 час. 30 мин.— 4 часа) контуры плазмы начинают явственно выделяться, остальная часть плазмы приобретает коричневатую-серый оттенок.

Через 48 часов культивирования нейтрофилы продолжают встречаться в большом количестве, плазма их окрашивается после обработки очень интенсивно. Неизменившиеся лимфоциты и лимфоциты с амебоидной плазмой проявляют при этом те же самые признаки, что и после 24-часового культивирования. В большом количестве заметны обломки клеток, в частности нейтрофилов. Но на этой стадии культивирования в сыворотке уже появляются макрофаги. Наибольшее количество макрофагов можно наблюдать через 62 часа при культивировании лейкоцитов в сыворотке над свернувшейся плазмой. Поэтому я дам их описание для этой стадии культивирования.

Через 62 часа культивирования на краю мазка также можно видеть неизменившиеся нейтрофилы и эозинофилы с интенсивно окрашенной плазмой, неизменившиеся лимфоциты, лимфоциты с амебоидной плазмой, обломки клеток и, наконец, в большом количестве макрофаги. Ядра их, если их удастся заметить, почти совсем не окрашиваются. Зато интенсивно окрашиваются резко выделяющиеся ядрышки (см. рис. 1 а). Плазма может быть в большей своей части коричневатую-черной, гомогенной. В некоторой своей части она обязательно содержит неокрашенные включения. Около макрофага всегда лежат как бы прилипшие к нему малые лимфоциты, очень слабо окрашенные, заметные как «тени» (рис. 1 б). Здесь же можно видеть макрофаги, густо наполненные фагоцитированными ими обломками клеток (рис. 1 в). Интенсивно окрашены, повидимому, обломки нейтрофилов и слабо окрашены обломки или целые лимфоциты. Можно заметить целые цепи прилипших к макрофагу лимфоцитов. Удастся видеть макрофаги около групп, повидимому, погибающих, сжавшихся нейтрофилов с черной плазмой и слабо заметными не потемневшими ядрами (рис. 2).

Через 72 часа культивирования (мазки были приготовлены из лейкоцитов, культивированных в сыворотке без плазмы) становится явно заметной

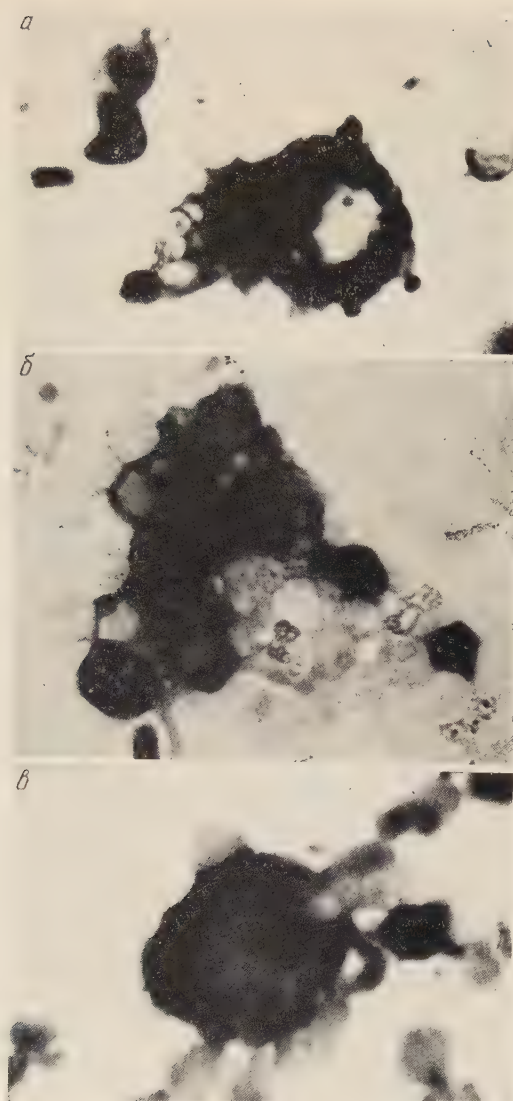


Рис. 1. Макрофаги мазка сыворотки через 60 час. культивирования. $806,4 \times$. Репродукция $2,5 \times$

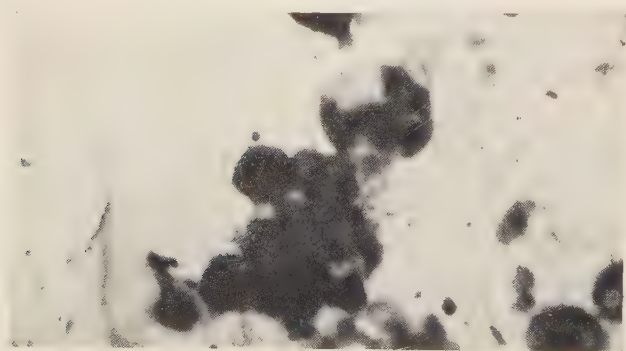


Рис. 2. Макрофаг около погибающих нейтрофилов. $806,4 \times$

все усиливающаяся гибель культуры. Сыворотка полна обломками клеток. Макрофаги также встречаются уже в меньшем количестве. Довести культивирование лейкоцитов до образования гистиоцитов из макрофагов мне удалось только в одном случае.

Таким образом, активное участие макрофагов в переваривании обломков клеток, богатых щелочной фосфатазой, совершенно очевидно. Возможно, что попавшая в плазму макрофагов щелочная фосфатаза катализирует расщепление монофосфорных эфиров, нуклеотидов и, может быть, нуклеиновых кислот (⁵, ⁶). Остатки их, выделяющиеся в окружающую сыворотку, могут принимать участие в образовании веществ, стимулирующих заживление раны.

Институт морфологии животных
им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
30 XII 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. К. Хрущов. Тр. Всесоюзн. съезда анатомов, гистологов и эмбриологов, 1951. ² Г. К. Хрущов, Роль лейкоцитов крови в восстановительных процессах в тканях, 1945. ³ G. Gomori, Microscopic Histochemistry, 1953. ⁴ Т. М. Яковлева, ДАН, 109, № 5 (1956). ⁵ G. D. Maengwyn-Davies, J. S. Friedewald, R. T. White, J. Cell. Comp. Physiol., 39, No. 3 (1952). ⁶ E. W. Dempsey, H. W. Deane, J. Cell. Comp. Physiol., 27, No. 3 (1946).

Л. В. СУВорова

**ВОЗНИКНОВЕНИЕ СПОСОБНОСТИ К РЕАКТИВНОМУ
ТОРМОЖЕНИЮ КЛЕТОЧНОГО ДЕЛЕНИЯ
В ОНТОГЕНЕЗЕ МЫШЕЙ**

(Представлено академиком Л. А. Орбели 3 IV 1956)

В последние годы уделяется много внимания проблеме нервно-гуморальной регуляции клеточного давления. Показано, что механическое болевое раздражение и раздражение звуком вызывают у крыс и мышей реактивное торможение клеточных делений в эпителии роговиц (¹⁻⁴). В лаборатории Г. С. Стрелкина, в которой проведена и настоящая работа, изучено также влияние раздражения электрическим током (⁵⁻⁸). При всех условиях затормаживается вступление клеток в деление и не изменяется заметно течение начавшихся митозов. Выяснилось, что эффект зависит от длительности раздражения и времени, которое проходит до момента фиксации объекта. При фиксации через $1\frac{1}{2}$ часа после 5-минутного раздражения отмечается снижение общего числа митозов преимущественно за счет исчезновения начальных фаз деления. После 1,5—2-часового воздействия число митозов падает нередко до нуля. Торможение митозов наблюдалось не во всех исследованных тканях. Оно имело место в эпителии роговицы, пищевода, кожи, в надпочечнике и отсутствовало в эпителии кишечника, зубной железе (⁹).

Снижение митотической активности при болевом раздражении наблюдалось в опухолевой ткани (аденокарцинома Эрлиха у мышей (^{5, 7})). Выяснилось, что реактивное торможение клеточного деления может быть получено условно-рефлекторно (^{8, 9}).

Механизм реакции торможения митозов остается недостаточно выясненным. Повидимому, существенная роль принадлежит гуморальному звену, адреналину. Об этом свидетельствует то, что при удалении надпочечников у крыс и мышей резко снижается реакция в тканях при болевом раздражении (^{10, 11}).

К серии перечисленных исследований относится и наша работа, в которой основной задачей являлось выяснение вопроса о возникновении и развитии способности к реактивному торможению клеточного деления в индивидуальном развитии животного.

Опыты производились на мышах. Изучались плоды за 2—3 дня до рождения; в постнатальном периоде 1-, 3-, 6-дневные, 2-недельные и взрослые (2—3 мес.) мыши. Животные в течение 2 час. подвергались воздействию переменным электрическим током в камере с проволочным настилом или введению адреналина. Мыши убивались сразу после окончания воздействия. Применялся ток минимального напряжения, при котором отчетливо наблюдалась двигательная реакция. Адреналин вводился подкожно, повторно через каждые 40 мин. Контрольные животные содержались в тех же условиях и забивались одновременно с подопытными. В экспериментах с адреналином контрольным мышам вводился физиологический раствор. Молодые животные брались из одного помета. Под иммерсией исследовалась митотическая активность на тотальных препаратах роговиц и срезах кожи

толщиной 8 μ . В последнем случае использовался каждый пятый поперечный срез основания хвоста, а у мышей ранних сроков развития (плоды, новорожденные) и туловища на уровне передних конечностей. Подсчитывалось число митозов по фазам у мышей до 2-недельного возраста в обеих роговицах и 100 полях зрения эпидермиса кожи. У 2-недельных и взрослых мышей у каждого животного подсчитывались деления в 100 полях зрения эпителия

Таблица 1

Митотическая активность тканей взрослых мышей после 2-часового раздражения их электрическим током (средние числа митозов)

	Число животн.	Эпителий роговиц	Эпидерм. кожи	
			уха	хвоста
Контроль	6	97,0	36,0	33,7
Электр. ток	6	8,1	4,7	10,7

Подобное же явление наблюдалось в тех же тканях у мышей и после введения различных доз адреналина (1; 0,5; 0,05 мг/кг веса тела). Эти данные совпадают с литературными (10, 13).

Представляло интерес выяснить, происходят ли изменения в клеточном делении у плодов при воздействии на материнский организм. С этой целью нами были поставлены опыты на 20 мышах позднего срока беременности, за 2—3 дня до родов. Результаты опытов (табл. 2) показали, что в эпителии роговиц материнского организма при раздражении электрическим током, а также при введении адреналина в разных дозах почти полностью исчезают митотические фигуры.

В тканях эмбрионов не обнаруживается каких-либо изменений в клеточном делении, даже после введения беременной мыши большой дозы адреналина (2,5 мг/кг веса). Мы не приводим результатов подсчета митозов по фазам, однако такие подсчеты также не выявили сдвигов в процессе клеточного деления.

Как уже отмечено, при болевом раздражении действующим фактором, повидимому, является адреналин. Поэтому отсутствие торможения митозов у плодов могло быть объяснено либо тем, что адреналин не проникает через плаценту, либо тем, что под влиянием адреналина у плодов не возникает той реакции, которая наблюдается у взрослых животных.

Из литературных данных известно, что адреналин через плаценту проникает. Об этом свидетельствует также и наблюдавшееся нами побледнение кожных покровов у плодов подопытных мышей. Учитывая это, следует допустить, что, в противоположность взрослым животным, у плодов адреналин не вызывает торможения клеточного деления в тканях. Это предположение подтверждается результатами опытов, проведенных на новорожденных мышках (первые сутки после рождения) (табл. 3).

Таблица 2

Митотическая активность тканей беременных мышей и их плодов после 2-часового воздействия электрическим током и адреналином на материнский организм (средние числа митозов в 100 полях зрения)

	Число животн.	Эпителий роговиц матери	Число животн.	Ткани плода		
				Эпителий роговицы	Эпидермис кожи	
					тулов.	хвоста
Контроль	3	108,8	6	56,0	59,8	73,3
Электр. ток	6	2,0	9	52,4	60,5	72,2
Контроль (физиол. раствор)	3	100,8	6	48,1	71,1	70,6
Адреналин						
2,5 мг/кг веса	5	4,9	8	45,4	55,8	59,2
0,25 мг/кг веса	3	3,0	6	59,7	60,3	56,1

На болевое раздражение новорожденные мыши отвечали двигательной реакцией, хотя и при более высоком напряжении электрического тока, чем взрослые животные (25—30 в). После введения адреналина, особенно большой дозы (5 мг/кг веса), кожа становилась бледной, иногда наблюдались судороги конечностей. Однако у новорожденных мышей, как и у плодов, митотическая активность тканей не менялась ни после раздражения электрическим током, ни после введения адреналина. Сопоставление общей реакции на воздействие у этих мышей с митотической активностью тканей показывает, что интересующее нас торможение митозов есть частная реакция, не всегда связанная непосредственно с другими проявлениями болевого раздражения.

Если бы мы ограничились только опытами с воздействием на новорожденных мышей электрическим током, то можно было бы считать, что отсутствие реакции связано с тем, что на ранних стадиях онтогенеза еще недостаточно развита нервно-гуморальная система, обеспечивающая торможение митозов в тканях. Однако против этого представления говорит отсутствие торможения клеточного деления при введении адреналина. Можно думать, таким образом, что у плодов и новорожденных мышей ткани не обнаруживают еще способности реагировать на адреналин торможением клеточного деления.

Таблица 4
Митотическая активность тканей 3- и 6-дневных мышей после воздействия электрическим током и адреналином (средние числа митозов, рассчитанные на 1 роговицу и 100 полей зрения в эпидермисе кожи)

		Число опытов	Число животно.	Эпителий роговицы	Эпидермис кожи хвоста	Число опытов	Число животно.	Эпителий роговицы	Эпидермис кожи хвоста
		3-дневные мыши				6-дневные мыши			
Контроль Электр. ток	}	3	6	78,3	81,4	4	12	34,0	78,0
			8	36,8	77,6	4	14	19,5	77,6
Контроль (физиол. раствор) Адреналин 5 мг/кг веса	}	2	4	10,0	80,0	2	5	31,6	84,0
			6	22,3	68,0	2	5	22,6	70,0
Контроль (физиол. раствор) Адреналин 0,05 мг/кг веса							5	60,6	
							5	63,6	

но не в коже. При введении адреналина в дозе 0,05 мг/кг веса у 6-дневных мышей, в отличие от взрослых, вовсе не наблюдалось изменения митотической активности. При раздражении электрическим током реакция у 3-дневных мышей еще отсутствовала, а у 6-дневных изменение митотической активности наблюдалось только в эпителии роговицы. При

Таблица 3

Митотическая активность тканей новорожденных мышей после 2-часового воздействия электрическим током и адреналином (средние числа митозов в одной роговице и в 100 полях зрения в эпидермисе кожи)

	Число опытов	Число животных	Эпителий роговицы	Эпидермис кожи	
				тулови.	хвоста
Контроль	4	8	19	53	44
Электр. ток	4	13	19	49	44
Контроль (физиол. раствор)	4	8	9,8	34,7	33,5
Адреналин 5 мг/кг веса	4	11	9,2	34,0	33,5
Контроль (физиол. раств.)	3	7	34,0	61,0	62,0
Адреналин 0,5 мг/кг веса	3	9	28,6	57,6	50,0

этом число митозов падало на 35%, тогда как у взрослых на 93%.

У 2-недельных мышей реакция не отличается от реакции взрослых животных (табл. 5).

Данное исследование показало, что реакция торможения митозов, свойственная взрослым животным, возникает между 6 и 14 днем постнатального развития — одновременно с возникновением многих рефлекторных реакций, описанных И. А. Аршавским, А. А. Волсховым и др. Выяснилось, что в разных тканях реактивное изменение митотической активности обнаруживается на разных сроках онтогенеза. Оно может быть обнаружено первоначально в роговице и затем лишь в коже. Тот факт, что реакция торможения клеточного деления отсутствует у плодов и новорожденных мышей не только при болевом раздражении, но и при введении адреналина, указывает на значение в реакции и степени дифференцировки самих тканевых систем. Это дает возможность объяснить, почему в разных тканях способность к реакции возникает неодновременно. На значение особенностей дифференцировки тканей для проявления реакции торможения митозов указывают также наблюдения О Чжэна⁽⁹⁾ о том, что при болевом раздражении у крыс изменения митотической активности возникают не во всех исследованных им тканях взрослых животных.

Таблица 5

Митотическая активность тканей 2-недельных мышей после воздействия электрическим током и адреналином (средние числа митозов)

	Число опытов	Число животи.	Э и т е л и й р о - г о в и ц ы (100 по- л е й з р е н и я)	Э п и д е р м и с к о - ж и х х в о с т а (250 п о л е й з р е н и я)
Контроль	3	7	80,5	47,1
Электр. ток		9	5,6	16,6
Контроль фи- зиол. раствор)	2	3	81,7	30,2
Адреналин 0,5 мг/кг веса		4	3,5	11,0
Контроль (фи- зиол. раствор)	2	5	73,6	
Адреналин 0,05 мг/кг веса		5	15,0	

Приведенные нами данные, таким образом, подчеркивают значение в реактивном торможении клеточного деления не только нервно-гуморальных влияний, в частности влияние адреналина, но также состояния и дифференцировки тканевых систем.

Нам представляется, что из указанных соотношений складывается в организме регуляция клеточного деления. Следует при этом иметь в виду, что в ней могут играть роль различные факторы. Об этом, в частности, говорит установленное нами⁽¹²⁾ отсутствие реактивного торможения клеточного деления у гиповитаминозных морских свинок. Некоторые данные говорят о большом значении в регуляции клеточного деления сахарного обмена.

Первый Ленинградский медицинский институт
им. И. П. Павлова

Поступило
27 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Friedenwald, W. Buschke, Am. J. Physiol., **141**, 5 (1955).
- ² Г. С. Стрелин, И. Б. Бычкова, В. В. Козлов, ДАН, **99**, № 1 (1954).
- ³ С. Я. Залкинд, ДАН, **99**, № 6 (1954). ⁴ И. А. Уткин, Бюлл. эксп. биол. и мед., **36**, в. 5 (1953). ⁵ В. В. Козлов, IV научн. конфер. аспирантов и клинич. ордин. I ЛМИ, 1953. ⁶ В. В. Козлов, ДАН, **99**, № 2 (1954). ⁷ В. В. Козлов, Диссертация, Л., 1954. ⁸ О Чжэн, ДАН, **99**, № 6 (1954). ⁹ О. Чжэн, Диссертация, Л., 1955. ¹⁰ И. А. Алов, Г. Я. Павленко, М. В. Сухинина, Бюлл. эксп. биол. и мед., **4** (1954). ¹¹ А. К. Рябуха, ДАН, **104**, № 4 (1955). ¹² Л. В. Суворова, Диссертация, Л., 1955. ¹³ W. B. Bullough, J. Endocrinol., **8**, 3 (1952).

Ф. Х. БАХТЕЕВ

ИСКОПАЕМАЯ ФОРМА КУЛЬТУРНОГО ЯЧМЕНЯ *HORDEUM LAGUNCULIFORME* MICHI

(Представлено академиком Н. В. Цициным 21 III 1956)

Некоторое время назад я ознакомился с образцами возделываемого ячменя, извлеченными в раскопках советскими археологами в Крыму, Армении и Азербайджане.

Часть этих материалов была добыта Боспорской археологической экспедицией Ленинградского отделения Института истории материальной культуры АН СССР. Экспедиция (под руководством В. Ф. Гайдукевича (?)), начала исследования в 1932 г. около г. Керчи, где были проведены раскопки остатков древнего города Тиритаки (в 11 км южнее г. Керчи). Обнаружены были обуглившиеся зерновки ячменя, принадлежащие по определению археологов к слоям, датируемым III—II вв. до н. э.

Достаточное количество материала позволило тщательно изучить его. Обуглившиеся зерновки ячменя были смешаны с зерновками пшеницы. Отобранные в количестве 25—30 г ячменные зерна принадлежат как пленчатому, так и голозерному ячменю.

Зерновки разделены по величине на четыре группы (см. рис. 1). Размеры зерновок ячменя колеблются по длине от 3,5 до 8 мм, по ширине от 1 до 4 мм и по толщине от 1 до 3 мм. В образцах преобладают мелкие зерновки.

Обращает на себя внимание особая форма зерновки, которую можно назвать «бутылковидной» и на основании ее считать ячмень, дающий подобные зерновки, особым видом — *Hordeum lagunculiforme*. Отличие этих зерновок от зерновок современных культурных форм ячменя состоит в том, что они снабжены цветоножкой или плодоножкой. Только у дикорастущих видов рода *Hordeum* L., исключая секцию *Crithe* Döll, имеются колосья, у которых боковые, неплодущие колоски прикреплены на ножках, а срединные являются сидячими.

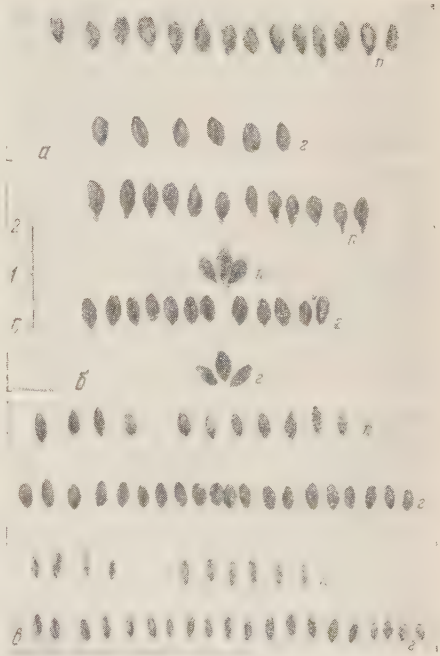


Рис. 1. Обуглившиеся зерновки ячменя из археологических раскопок Боспорской экспедиции ЛОИМК АН СССР (III—II вв. до н. э.): а — наиболее крупные зерновки; б — среднекрупные зерновки; в — мелкие и очень мелкие зерновки. п — пленчатые, г — голозерные. Нат. вел.

Другие исследованные образцы обуглившихся зерновок ячменя, извлеченные Боспорской экспедицией из слоев, более близких к нам по времени, датируемых II — IV вв. н. э., сохраняют основные черты, свойственные более древним формам. В частности, среди них встречаются также и зерновки *H. lagunculiforme*.

Несколько позднее были исследованы обуглившиеся зерновки ячменя из Армении, добытые археологической экспедицией, возглавляемой Б. Б. Пиотровским⁽¹²⁾. На левом берегу р. Занги, ниже г. Еревана, на холме

Кармир-Блур сохранились развалины цитадели одной из урартских крепостей — Тейшебаини (город бога Тейшебы). В кладовых и жилищах этой цитадели обнаружены большие запасы хорошо сохранившихся зерновок пшеницы и ячменя, а также семена других сельскохозяйственных растений, в частности проса (*Panicum miliaceum* L.) и кунжута (*Sesamum indicum* L.), относящиеся к слоям, датируемым VII — VI вв. до н. э.

Многу были исследованы 14 образцов обуглившихся зерновок; из них в 12 обнаружена смесь зерновок пленчатого и голозерного ячменя, а в 2 — смесь зерновок ячменя и пшеницы.

Размеры зерновок пленчатого ячменя варьировали: длина от 4,5 до 9 мм, ширина от 2 до 3,5 мм, толщина от 1,5 до 3,5 мм. Среди зерновок имелись и бутылковидные зерновки *H. lagunculiforme* с длин-

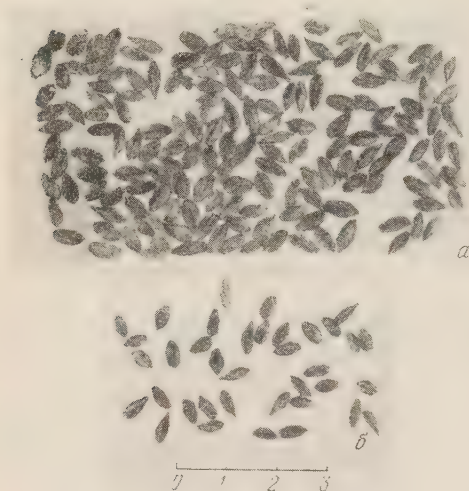


Рис. 2. Два образца (а и б) обуглившихся зерновок ячменя из археологических раскопок в Кармир-Блуре (VII—VI вв. до н. э.). Нат. вел.

новолосистой основной щетинкой, удлинненно-эллипсоидальные и даже ромбические (см. рис. 2).

Размеры голозерного ячменя варьировали: длина от 4,0 до 7,5 мм, ширина от 2,0 до 4,0 мм, толщина от 2,0 до 3,0 мм. По форме эти зерновки разделялись на округло-эллипсоидальные, эллипсоидальные и удлинненно-эллипсоидальные, причем зерновок первых двух форм отнюдь не были единичными, как это должно было бы быть по М. Г. Туманяну⁽¹⁴⁾.

Зерновки боспорского ячменя несколько мельче зерновок ячменя из Кармир-Блура, но вместе с тем у них очень много общего: и там и здесь встречаются зерновки сходных форм, особенно следует подчеркнуть наличие зерновок бутылковидной формы (*H. lagunculiforme*); величина зерновок крайне различна; и там и здесь зерновки ячменя очень часто обнаруживаются в смеси с зерновками пшеницы и реже отдельно.

В 1955 г. (под руководством О. Абибуллаева и К. Х. Кушнаревой) в Азербайджане были начаты археологические раскопки в Узерлик-Тепе (около г. Агдама) и Кюль-Тепе (около г. Нахичевани). В слоях, датируемых III—II тысячелетиями до н. э., были обнаружены обуглившиеся зерновки хлебных злаков. Из этого материала мне были переданы для исследования 11 образцов: 6 из раскопок в Узерлик-Тепе и 5 из Кюль-Тепе. Во всех этих образцах обнаружена смесь зерновок пшеницы и ячменя с преобладанием то одного, то другого компонента. Величина и форма зерновок ячменя сильно колеблются; среди них имеются единичные зерновки бутылковидной формы, принадлежащие *H. lagunculiforme* (см. рис. 3).

Изложенные данные представляют интерес для выяснения филогении и происхождения возделываемого ячменя — вопросов, до сих пор еще не-

достаточно выясненных; существующие теории и предположения мало обоснованы.

Не возвращаясь здесь к работам Оберга (¹⁻³, ⁶) С. А. Невского (¹⁰) и Ф. Х. Бахтеева (⁴, ⁵), где обсуждаются упомянутые вопросы, следует лишь отметить, что после опубликования работы Оберга (¹) о дикорастущем шестирядном ячмене *Hordeum agriocrithon* многие авторы (⁶, ⁸, ⁹, ¹¹, ¹³, ¹⁵⁻¹⁸) склонны признать этот вид за прародителя культурного ячменя *H. sativum* s. l.

Автор настоящей статьи, высказавший (⁴, ⁵) некоторые критические замечания по этому поводу, а также и в отношении других филогенетических суждений о происхождении культурного ячменя, продолжает оставаться на той точке зрения, что *H. agriocrithon* представляет собой вторичное образование, объясненное возникновением гибридизации между культурной и дикорастущей формами ячменя; возможно, этот вид является просто одичавшим культурным ячменем. Теперь, после обнаружения среди ископаемого ячменя зерновок бутылковидной формы (*H. lagunculiforme*), которые снабжены плодоножками, вопрос о вторичном происхождении *H. agriocrithon* следует считать совершенно доказанным.

В связи с этим приходится так же пересмотреть установившийся среди значительной части исследователей, к которым принадлежал и я, взгляд на *H. spontaneum* как на родоначальника культурного ячменя. *H. spontaneum*, так же как и *H. agriocrithon*, имеет сидячие колоски (без плодоножек), исходный же родоначальник культурного ячменя должен был обладать колосом, который состоит нацело или только частично из колосков, сидящих на плодоножках.



Рис. 3. Сравнительная форма и величина зерновок ячменя из археологических раскопок в Азербайджане (III—II тысячелетия до н. э.): а — современная зерновка ячменя; б и в — ископаемые зерновки ячменя бутылковидной формы (*Hordeum lagunculiforme*). 6 X

Поступило
16 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ewert Åberg, Ann. Agri. Col. Sweden, 6, 159 (1938). ² Ewert Åberg, The Taxonomy and Phylogeny of *Hordeum* L., 1940. ³ Ewert Åberg, Ann. Agri. Col. Sweden, 15, 235 (1940). ⁴ Ф. Х. Бахтеев, ДАН, 57, № 2 (1947). ⁵ Ф. Х. Бахтеев, Проблемы экологии, филогении и селекции ячменей, 1953. ⁶ Н. Brücher, Ewert Åberg, Ann. Landw. Hochsch. Schwedens, 17, 247 (1950). ⁷ В. Ф. Гайдукевич, в кн.: Боспорское царство, 1940. ⁸ П. М. Жуковский, Культурные растения и их сородичи, 1950. ⁹ А. Камм, Ann. Agri. Col. Sweden, 21, 287 (1954). ¹⁰ С. А. Невский, Флора и систематика высших растений, 5, 1941. ¹¹ L. R. Parodi, Cien. cia e Investigation, 3, No. 7 (1947). ¹² Б. Б. Пиотровский, Археология Закавказья, 1949. ¹³ Е. Н. Синская, Проблемы ботаники, 2, 1955. ¹⁴ М. Г. Туманян, Изв. АН АрмССР, 1, № 1 (1948). ¹⁵ R. Freisleben, Kühn Arch., 54 (1940). ¹⁶ R. Freisleben, Züchter, 12, H. 11, 257 (1940). ¹⁷ R. Freisleben, Züchter, 15, H. 2, 25 (1943). ¹⁸ E. Schiemann, Züchter, 11, H. 6, 145 (1939).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Н. В. ЦИНГЕР и В. А. ПОДДУБНАЯ-АРНОЛЬДИ

**К ВОПРОСУ О ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЙ РОЛИ КАРОТИНОИДОВ
В ГЕНЕРАТИВНЫХ ОРГАНАХ ВЫСШИХ РАСТЕНИЙ**

(Представлено академиком Н. В. Цициным 5 III 1956)

Роль каротиноидов как стимуляторов полового процесса у низших растений доказана циклом работ Мёвуса и Куна (³, ⁶, ⁸). Рядом исследователей (¹, ², ⁴) и др.) высказано предположение, что и у высших растений каротиноиды выполняют физиологические функции, имеющие отношение к спорогенезу и половому процессу, так как они накапливаются в очень большом количестве в генеративных органах: в тычинках и пестиках, в лепестках и чашелистиках.

Нам удалось показать, что и непосредственно в мужском и женском гаметофитах тоже присутствуют кристаллические жирорастворимые вещества, повидимому, представляющие собой каротиноиды или их производные.

В качестве материала для исследования нами были использованы виды орхидей, культивируемые в фондовой оранжерее Главного ботанического сада АН СССР: *Cypripedium insigne* и *Calanthe Veitchii*. Благодаря прозрачности покровов семян и семян этих орхидей мы изучали их на тотальных препаратах, не прибегая к приготовлению срезов (⁵).

В пыльцевых трубках орхидей мы обнаружили большое количество жира в форме более или менее крупных капель, окрашивающихся суданом III в желто-оранжевый цвет.

Когда пыльцевая трубка проникает в зародышевый мешок, она извергает в него массу жировых капель, скапливающихся главным образом в микропиллярном районе зародышевого мешка, но усеивающих также и его центральную зону. Минимальное количество жира наблюдается, как правило, в халазальной части зародышевого мешка, по соседству с антиподами (см. рис. 1, А и Б).

Такое «ожирение» молодых, жизнедеятельных генеративных органов заставило нас задуматься над тем, имеют ли эти скопления жира в первую очередь трофическое значение или основная их физиологическая роль заключается в чем-то ином. Учитывая имеющиеся в литературе данные о физиологическом значении каротиноидов, а также их растворимость в жирах, мы предположили, что капли жира, сосредоточенные в пыльцевых трубках и, соответственно, в зародышевом мешке, являются в данном случае средой, в которой растворены каротиноиды, оказывающие стимулирующее влияние на протекание полового процесса.

Для того чтобы проверить правильность этого предположения, мы поместили семяпочки на несколько дней в 10% раствор КОН, под влиянием которого происходит кристаллизация каротиноидов (⁷). В результате в семяпочках обнаружились мельчайшие кристаллы, локализация которых близко совпадает с распределением в семяпочках капель жира (см. рис. 1, Б и В). Несмотря на мелкость этих кристаллов, все же можно было при большом увеличении различить их желтовато-оранжевую, «каротиноидную» окраску, хотя и слабо выраженную. С раствором тимола в соляной кислоте кристаллы давали не яркосинюю (⁷), а лишь бледноголубую окраску, что, очевидно,

связано с их чрезвычайно маленькими размерами. Возможно, что вещества, растворенные в каплях жира, являются какими-то производными каротиноидов, поскольку они, хотя и кристаллизуются, по Молишу, в щелочном растворе, все же слабо отвечают на другие характерные для каротиноидов реакции.

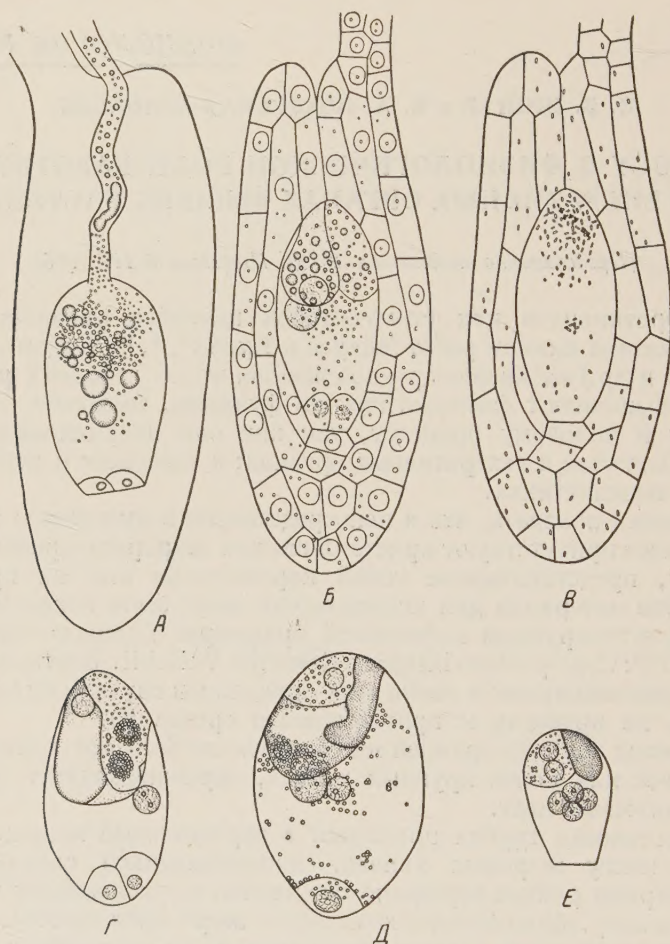


Рис. 1. А — жир, излившийся из пылевой трубки в зародышевый мешок *Cypripedium insigne*; клетки и ядра яйцевого аппарата, спермии и вторичное ядро зародышевого мешка маскируются многочисленными, разнообразными по величине каплями жира; Б — локализация капель жира в зародышевом мешке *C. insigne* на несколько более поздней стадии развития; В — кристаллы каротиноидов в семязпочке *C. insigne* после обработки КОН (ср. с рис. Б); Г — зародышевый мешок *C. insigne*; содержимое пылевой трубки излилось в одну из синергид; ядра спермиев окружены каплями жира; Д — зародышевый мешок *C. insigne*, в момент двойного оплодотворения; один из спермиев приблизился к ядру яйцеклетки, другой — ко вторичному ядру зародышевого мешка; сблившиеся ядра окружены каплями жира; Е — зародышевый мешок *Calanthe Veitchii* в момент двойного оплодотворения; в яйцеклетке капли жира

В пользу того, что эти растворенные в жире кристаллические вещества (каротиноиды или их производные) имеют прямое отношение к половому процессу, т. е. к процессу слияния ядра спермия с ядром яйцеклетки, говорит тот факт, что эти ядра буквально унизаны каплями жира и в момент

их сближения друг с другом погружены в массу жировых капель (рис. 1, Г и Д).

Весьма любопытно, что в зародышевом мешке *Cypripedium* капли жира всегда сосредотачиваются не только вокруг половых ядер, но и вокруг сливающихся полярных ядер и приближающегося к ним спермия (рис. 1, Д); однако здесь количество жира, как правило, значительно меньше. Это указывает, повидимому, на то, что в основе тройственного слияния, дающего начало возникновению эндосперма, лежат физиологические закономерности, близкие к тем, которые управляют чисто половым слиянием спермия с ядром яйцеклетки, и что различия между факторами, стимулирующими эти важнейшие процессы, носят, может быть, скорее количественный, чем качественный характер. Характерно, что в зародышевом мешке *Calanthe*, где, как и у ряда других орхидей, слияния полярных ядер между собой и со спермием обычно не происходит, хотя они и приближаются друг к другу, жир вокруг этой группы сблизившихся ядер или совсем отсутствует (рис. 1, Е) или количество его очень незначительно: оно заметно меньше, чем у *Cypripedium* — этой наиболее примитивной из орхидей, в зародышевом мешке которой осуществляется не только первое, но и второе звено двойного оплодотворения.

О вероятном присутствии каротиноидов в каплях жира, окружающих сливающиеся между собою вторичное ядро зародышевого мешка и ядро спермия, говорит, в частности та маленькая группа кристаллов, которая расположена на рис. 1, В в центре зародышевого мешка *Cypripedium*, как раз в том месте, где обычно происходит слияние этих ядер.

После оплодотворения жир постепенно исчезает из зародышевого мешка и начинает накапливаться в клетках зародыша уже в качестве запасного питательного вещества.

Главный ботанический сад
Академии наук СССР

Поступило
3 III 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. М. Жуковский, Ж. Медведев, Усп. соврем. биол., 26, в. 1 (4), 501 (1948). ² П. М. Жуковский, Ж. Медведев, ДАН, 64, № 1, 141 (1949). ³ Р. Кун, Усп. совр. биол., 14, в. 1, 112 (1941). ⁴ С. И. Лебедев, Физиологическая роль каротина в растении, Изд. АН УССР, 1953. ⁵ В. А. Поддубная-Арнольди, Бюлл. Главн. бот. сада АН СССР, в. 18 (1954). ⁶ F. Moevus, Biol. Zbl., 59, 40 (1939). ⁷ H. Molisch, Microchemie der Pflanze, Jena, 1923. ⁸ J. R. Raper, Bot. Rev., 18, No. 7, 447 (1952).

